Über die Teilchengröße von homodisperser Acetylcellulose

Versuche zur Beurteilung der Methoden der Teilchengrößenbestimmung bei lyophilen Kolloiden

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

WILLIAM HERZ

aus Berlin-Charlottenburg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1934
Tag der Promotion: 27. Juli 1934

Druck: Doktordruck — Graphisches Institut Paul Funk,
Berlin SW 68, Friedrichstr. 231.

440

Referenten: Prof. Dr. W. Schlenk
Prof. Dr. M. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Allgemeiner Teil

1. Ziel der Arbeit 5
2. Teilchengröße und physikalische Eigenschaften . . . 5
3. Gegenstand und Methoden der Untersuchung 7

Spezieller Teil

I. Fraktionierungsversuche

1. Methode der Fraktionierung 8
2. Experimentelles 9

II. Osmometrische Versuche

1. Über die Osmose bei Solen lyophiler Kolloide . . 15
2. Experimentelles 18
3. Versuchsergebnisse 24
   a) Osmotischer Druck, Teilchengröße und Fraktionierung 24
   b) Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes 26
   c) Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes 27
   d) Wahres und scheinbares Molekulargewicht . . 28

III. Viscosimetrische Versuche

1. Zur Viscosimetrie der hochpolymeren organischen Verbindungen 32
2. Experimentelles 35
3. Versuchsergebnisse 36
   a) Viscosität und Fraktionierung 36
   b) Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität . . 39
   c) Viscosität und Solvatation 41

IV. Diffusionsversuche

1. Diffusion und Teilchengröße 43
2. Experimentelles 44
3. Versuchsergebnisse 45

Zusammenfassung 48

Literatur 51

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550810_0165

Allgemeiner Teil.

1. Ziel der Arbeit.

Die vorliegende Arbeit, die sich an Untersuchungen von R. O. Herzog und A. Deripasko (1) anschließt, hat zum Ziel, verschiedene Methoden, die zur Bestimmung der Teilchengröße der „Hochmolekularen" in Betracht gezogen werden können, an ein und demselben Material zu prüfen. Zur Ermittlung der Teilchengröße wurden Messungen des osmotischen Druckes und der Viscosität vorgenommen, ferner wurden Versuche über Diffusion angestellt. Insbesondere die beiden ersten Größen sind in letzter Zeit wiederholt Gegenstand von Untersuchungen in der erwähnten Richtung gewesen. Dabei haben die Autoren aber meist die eine oder die andere Methode bevorzugt und waren dann bei der Diskussion darauf angewiesen, Ergebnisse gegenüberzustellen, die an verschiedenen Materialien gewonnen worden waren; dies bedingt um so größere Unsicherheiten, als Herkunft und Vorgeschichte, besonders die chemische Behandlung und Alterungseffekte — vielleicht u. U. auch die durch das organische Wachstum der Cellulose bedingten Besonderheiten — einen nicht unerheblichen und recht wechselnden Einfluß auf das Verhalten der hochmolekularen organischen Verbindungen, vor allem der Naturstoffe und ihrer Derivate, ausüben. In diesem Sinne müssen zwei „Muster" acetonlöslicher Acetylcellulose unter Umständen als verschiedene Materialien angesehen werden, weil sich die genannten Faktoren je nach dem benutzten Prüfungs- bzw. Meßverfahren in schwer übersehbarer und in jeweils anderer Weise überlagern können.

2. Teilchengröße und physikalische Eigenschaften.

Es war zunächst vorgesehen, mehrere Cellite verschiedener Herkunft der vergleichenden Untersuchung zu unterziehen, um zu prüfen, ob Handelsprodukte mit verschiedenem Acetylgehalt Unterschiede in der Viscosität aufweisen. Orientierende Versuche ergaben aber die Gleichmäßigkeit der heute in den Handel gelangenden Präparate. Drei Proben, die freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden waren, wurden auf ihren Acetylgehalt hin analysiert, und die Viscositäten ihrer 1 %igen Lösungen in Aceton gemessen:

Cellit-Sorte	Essigsäure-Gehalt	relat. Viscos.
Verein f. chem. Ind.	53,41 %	0,0112
Wacker	53,77 %	0,0135
Hiag	54,11 %	0,0116

Aus der Übersicht kann man zunächst entnehmen, daß die Viscositätsunterschiede zwischen den verschieden stark verseiften Acetylcellulosen nur äußerst gering sind. Wichtig erscheint auch, daß Acetylgehalt und Viscosität nicht symbat gehen. Elöd und Schrodt (2), die diese Frage eingehender verfolgt haben, gelangten zu demselben Ergebnis und stellten fest, daß der Acetylgehalt keinen wesentlichen Einfluß auf die Viscosität ausübt. In die gleiche Richtung weisen die osmometrischen Untersuchungen von Büchner und Samwell (3) an unfraktionierten Handelspräparaten.

Bei den hochpolymeren Verbindungen handelt es sich aber nicht um einheitliche Substanzen, sondern um Gemische von Polymerisationsprodukten, eine Auffassung, zu der vor allem die grundlegenden Untersuchungen Staudingers (4) geführt haben: Die Komponenten eines solchen Gemisches besitzen zwar das gleiche Bauprinzip, aber verschiedene Kettenlänge, es sind „Polymerhomologe". Cellulosederivate sind schon wiederholt fraktioniert worden, und es konnte dabei gezeigt werden, daß die so erhaltenen Fraktionen sich u. a. durch ihre Teilchengröße unterschieden (Duclaux und Wollman (5), Kumichel (6), Rocha (7), Herzog und Deripasko (8), Okamura (8 a)).

Die Feststellung, daß mehrere Cellite mit unterschiedlichen Eigenschaften — also unzerlegte Gemische — angenähert dieselbe Teilchengröße besitzen, vermag deshalb noch keinen Einblick in die feinere Natur dieser Stoffe zu vermitteln, zumal auch die Industrie so vorgeht, daß sie verschiedene Chargen vermischt, um den nie ganz gleichmäßigen Ausfall der Produkte auszugleichen. Um also bei den technischen Produkten Klarheit zu schaffen, müßte man untersuchen, ob das Verhältnis, in dem die Komponenten an der Zusammensetzung des Gemisches teilhaben, zu den besonderen Eigenschaften des Materials in Beziehung steht. Auch hierfür liegen bereits Anhaltspunkte vor. So konnte in einer vorwiegend unter technischen Gesichtspunkten durchgeführten Arbeit von F. Ohl (9) nachgewiesen werden, daß die verschiedenen Fraktionen einer Acetylcellulose Fäden verschiedener Festigkeit liefern; daß man durch geeignete Mischung von reinen Fraktionen verschiedener Teilchengröße den Festigkeitsgrad der daraus hergestellten Faser beeinflussen kann; und — als Folgerung hieraus — daß die Festigkeit einer Faser von einem bestimmten Verhältnis groß- und kleinteiliger Anteile im Ausgangsmaterial abhängig ist. Weitere Beiträge zu dieser Frage sind in den bereits angeführten Arbeiten enthalten.

3. Gegenstand und Methoden der Untersuchung.

Über den Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Eigenschaften lassen sich nur Aussagen machen, wenn man über charakteristische Daten der einzelnen Fraktionen des betreffenden Materials verfügt. Bei der vorliegenden Arbeit wurde die Untersuchung eines Cellitpräparates der Firma Wacker, München, vorgenommen. Dieser Cellit wurde nach dem Verfahren von Rocha fraktioniert, und an einigen dieser Fraktionen wurden osmotischer Druck, Viscosität und Diffusion gemessen.

Kombinierte osmometrische und viscosimetrische Untersuchungen an den Fraktionen eines Cellits waren auch von A. Deripasko ausgeführt worden. Demgegenüber weist die vorliegende Arbeit in mehrfacher Hinsicht wesentliche Unterschiede auf: Das von Deripasko benutzte Ausgangsmaterial zeigte einen recht niedrigen Essigsäuregehalt, er betrug nur 51,9 %. Im allgemeinen besitzen die handelsüblichen Cellit-Sorten einen höheren Essigsäuregehalt. Da es das Ziel dieser Untersuchungen war, zur Charakterisierung technischer Produkte zu gelangen, wurde für die vorliegende Arbeit ein normaler handelsüblicher Cellit mit einem Essigsäuregehalt von 53,77 % gewählt.

Es wurde ferner Wert darauf gelegt, die osmotischen Erscheinungen vor allem im Gebiet möglichst niedriger Konzentrationen zu verfolgen, was bisher noch nicht in diesem Maße geschehen war. Die Veränderung des osmotischen Druckes mit der Temperatur wurde ebenfalls in die Beobachtung einbezogen. Im Zusammenhang mit diesen Erweiterungen des Versuchsbereiches wurden einige apparative Verbesserungen am Osmometer selbst vorgenommen.

Die Viscositäten der Fraktionen wurden in vier verschiedenen Lösungsmitteln gemessen, während die viscosimetrischen Versuche von Deripasko auf ein Lösungsmittel beschränkt waren.

Über die Diffusionsverhältnisse bei lyophilen Kolloiden, die einen weiteren Gegenstand dieser Untersuchung bilden, war in der Arbeit von Deripasko noch keinerlei Mitteilung enthalten. Auf die Rolle, die Diffusionsversuche im Sinne dieser Arbeit spielen können, wird zweckmäßig erst später, im Zusammenhang mit dem Versuchsergebnis, eingegangen werden.

Spezieller Teil.

I. Fraktionierungs-Versuche.

1. Methode der Fraktionierung.

Die Zerlegung der Cellulosederivate erfolgt nach dem Prinzip der fraktionierten Fällung. Wenn man der Lösung einer Nitrocellulose oder einer Acetylcellulose einen Nichtlöser zusetzt, so tritt an einem Punkte die Ausfällung des Cellulosederivates ein. Dieser Punkt charakterisiert eine bestimmte Konzentration des Nichtlösers in dem Lösungsmittel, die für jede Nitrocellulose und für jede Acetylcellulose einen anderen Wert hat, den sogenannten Schwellenwert. Der Schwellenwert wechselt für die Glieder der polymerhomologen Gemische: zur Ausfällung der durch ihre Größe unterschiedenen Anteile eines Gemisches von Polymerisationsprodukten — etwa eines Cellits — ist eine jeweils andere Konzentration des Nichtlösers im Lösungsmittel erforderlich. Demnach wäre man schon in der Lage, die Fraktionen einer Acetylcellulose durch vorsichtigen Zusatz des Nichtlösers mehr oder minder scharf voneinander zu trennen. Diesem Verfahren würden aber noch die Mängel einer erheblichen Unübersichtlichkeit und einer schlechten Reproduzierbarkeit anhaften, solange man nicht über gewisse Anhaltsmomente für den Eintritt des charakteristischen Fällungspunktes verfügt.

Daher konnte dieses Prinzip erst zur brauchbaren Methode entwickelt werden, nachdem Kumichel für die Nitrocellulose und Rocha für die Acetylcellulose gezeigt hatten, daß der Schwellenwert sich durch Viscositätsmessungen ermitteln läßt. Wenn man nämlich die Zugabe des Nichtlösers viscosimetrisch verfolgt, so kann man bei Beginn der Ausfällung und darauf einsetzender Koagulation einen deutlichen und rapiden Viscositätsabfall beobachten, der den Schwellenwert kennzeichnet. Trennt man die ausgefallenen Anteile an diesem Punkte ab und verfährt mit dem Filtrat zu wiederholten Malen in der gleichen Weise, so kann man eine beliebige Zahl von Fraktionen erhalten.

Dabei ist der Grad der Fraktionierung stark von der Konzentration des Ausgangsmaterials im Lösungsmittel abhängig: Je verdünnter die Ausgangslösung ist, um so weiter kann man die Fällung — nach einem Ausdruck Rocha's — „auseinanderziehen", d. h.,

um so größere Mengen Nichtlöser werden benötigt, um ein Gramm der Fraktion auszufällen. Da man die Fällung jederzeit unterbrechen kann, ließe sich die Fraktionierung durch Arbeiten in sehr verdünnten Lösungen recht weit treiben. Der Erfolg eines solchen Vorgehens darf aber nicht überschätzt werden: Eine exakte Trennung der Fraktionen voneinander ist nicht zu erwarten. Eine große Anzahl von Fraktionen ist nicht gleichbedeutend mit großer Trennungsschärfe, wie überhaupt die quantitativen Verhältnisse bei der Fraktionierung durch zahlreiche Faktoren beeinträchtigt werden. Hierauf wie auf weitere Einzelheiten soll im experimentellen Teil näher eingegangen werden.

Es verdient noch die Tatsache hervorgehoben zu werden, daß die beschriebene Fraktionierung keine Trennung nach dem Acetylgehalt bewirkt. Bei der Besprechung der Einzelerscheinungen ist also der Einfluß eines wechselnden Acetylgehaltes auf die physikalischen Eigenschaften der Fraktionen ausgeschaltet. Da die chemische Natur des Materials durch die Fraktionierung nicht verändert wird, rückt die Bedeutung der Teilchengröße stärker in den Vordergrund.

2. Experimentelles.

250 g des im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure kurz getrockneten Ausgangsmaterials wurden in 2500 ccm Aceton gelöst. Das Lösungsmittel war über Pottasche getrocknet und durch fraktionierte Destillation gereinigt worden. Um die acetonische Lösung von groben — vom Rohmaterial stammenden — Verunreinigungen zu befreien, wurde sie in einem Filtertopf unter 5—7 Atm Druck durch ein zwischen zwei Drahtnetzen liegendes Filzfilter filtriert. Das Filtrieren unter Überdruck war wegen der großen Zähigkeit der Lösung notwendig.

Zur Bestimmung des Schwellenwertes diente folgende Versuchsanordnung: In ein kleines zylindrisches Gefäß wurde eine abgewogene Menge der Lösung eingefüllt. Ein Einpipettieren ohne Gewichtsbestimmung erwies sich nicht als zweckmäßig, weil beträchtliche Mengen der hochviscosen Lösung an den Wandungen der Pipette haften blieben, so daß Fehler in der Konzentrationsberechnung entstehen konnten. Daher wurde so verfahren, daß man zunächst das Leergewicht einer Pipette ermittelte, die Pipette genau bis zur Marke mit der Lösung füllte und die Flüssigkeit dann aus der umgekehrten (!) Pipette in das Versuchsgefäß auslaufen ließ; darauf wurde die Pipette zurückgewogen, so daß sich die tatsächlich im Versuchsgefäß befindliche Flüssigkeitsmenge errechnen ließ. Das Gefäß selbst war mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen. Durch die eine Öffnung war ein kleiner Rührer geführt, durch die zweite Öffnung ragte die Ausflußspitze einer Mikrobürette in das Gefäß, während durch die dritte Öffnung eine kleine Pipette in die

Flüssigkeit tauchte, die als „Viscosimeter" diente. Der ganze Apparat war in einem Thermostaten von 20° C untergebracht.

Zur Ausfällung der Acetylcellulose aus der acetonischen Lösung wurde — nach dem Beispiel Rochas — Wasser verwendet. Dieses hat sich als das günstigste Fällungsmittel gegen die acetonische Lösung erwiesen. In bestimmten zeitlichen Abständen wurde dann Flüssigkeit in die Pipette eingesaugt und die Durchflußzeit zwischen zwei Marken mit der Stoppuhr festgestellt. Diese Durchflußzeiten wurden auch bei der Ermittlung des Schwellenwertes zu Grunde gelegt. Für den vorliegenden Zweck ist dies vollkommen ausreichend.

Die zeitliche Veränderung der Viscosität bei fortschreitender Zugabe des Wassers zur Lösung zeigt im allgemeinen folgendes Bild:

Nach dem Hinzufügen der ersten Tropfen Wasser sinkt die Viscosität ziemlich stark, um dann einen gleichmäßigeren Verlauf anzunehmen. Mit dem Beginn der Ausfällung geht wieder ein schwacher Viscositätsanstieg einher, dem bald darauf — nämlich nach dem Eintritt der Koagulation — ein schroffer Viscositätsabfall folgt: der Schwellenwert ist erreicht. Der Ausfällungspunkt wäre zwar auch an der Trübung der Flüssigkeit erkennbar, wenn nicht gerade die Lichtbrechungsverhältnisse ungünstig liegen. Aber davon abgesehen, setzen Trübung und schroffer Viscositätsabfall nicht gleichzeitig ein. Bei den hier mitgeteilten Versuchen konnte zwischen diesen beiden Momenten häufig ein beträchtlicher zeitlicher Abstand beobachtet werden. Das ist vielleicht so zu verstehen, daß die ausgefallenen Anteile noch erhebliche Mengen Flüssigkeit imbibiert halten; ihre Dichte ist daher nicht allzu sehr von der Dichte der Flüssigkeit unterschieden, was eine Verringerung der Sedimentationsgeschwindigkeit zur Folge hat. Das eigentliche Ziel der Schwellenwertbestimmung ist aber gerade die Ermittlung derjenigen Konzentration des Nichtlösers im Lösungsmittel, bei der die ausgefällte Substanz wirklich sedimentiert. Denn oft genug kann die Sedimentation der wohl schon ausgefällten, aber noch in der Flüssigkeit suspendierten Anteile nur durch mehr oder minder intensive Nachhilfe erzwungen werden.

Die Kurven, die die Abhängigkeit der Viscositätsänderung von der Konzentration des zugesetzten Nichtlösers veranschaulichen, besitzen ein Minimum. Nach den Feststellungen Rochas sollen Lage und Tiefe des Minimums von der Menge und der Art der Acetylcellulose bestimmt werden. Mark (10) erklärt das Zustandekommen des Minimums mit der beim Hinzufügen des Nichtlösers einsetzenden Desolvatation der dispergierten Teilchen.

Wenn der Schwellenwert ermittelt worden war, wurde der Gesamtlösung die entsprechende Menge Wasser zugesetzt. Aus dem nachfolgenden Schema geht hervor, wieviel Fraktionen erhalten wurden; zugleich zeigt das Schema die Bezeichnungsweise der Frak-

tionen, die nach dem Vorbilde Rochas gewählt wurde, um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Fraktionierungsversuche zu erleichtern.

Fraktionierungsschema.

AM (Ausgangsmaterial) ➤➤ IA + IB + IC
IA ➤➤ IIA1) + IIA2) + IIA3)
IIA1) ➤➤ IIIA1) + IIIA2)
IIIA1) ➤➤ IVA1) + IVA2)

Die Buchstaben entsprechen den Hauptgruppen, in die das Ausgangsmaterial zerlegt wurde. Die römischen Ziffern geben die Zahl der Fraktionierungen an, und aus den arabischen Zahlen ist ersichtlich, wie oft jede einzelne Fraktion unterteilt wurde.

Es wurden jedoch nur zur Ausfällung der Fraktionen IA, IIA1) und IIIA1) Schwellenwertmessungen vorgenommen. Die übrigen Fraktionen wurden gewonnen, indem ihren Lösungen nach Maßgabe der ausfallenden Mengen Acetylcellulose Wasser zugesetzt wurde.

Bei der Fraktionierung wurde von einer 10%igen Lösung des Cellits (AM) ausgegangen. Rocha hatte zwar beim Arbeiten in so stark konzentrierten Lösungen nur unbefriedigende Ergebnisse erzielt: Es fiel kurz nach Überschreiten des Schwellenwertes fast die ganze A-Fraktion aus, und in der nach ihrer Entfernung isolierten Fraktion B waren niedermicellare Anteile und Abbauprodukte stark angereichert. Zudem war die äußere Beschaffenheit der Fraktion A recht unansehnlich. Daher empfiehlt Rocha in verdünnteren Lösungen zu arbeiten; die genauere Begründung („Auseinanderziehen" der Fällung) ist schon weiter oben dargelegt worden.

Wenn bei den hier mitgeteilten Versuchen dennoch eine 10%ige Ausgangslösung verwendet wurde, so geschah dies vorwiegend unter zwei Gesichtspunkten: Einmal hatte auch Deripasko in diesem Konzentrationsbereich gearbeitet und war dabei zu befriedigenden Resultaten gelangt. Andererseits wären zur Herstellung einer sehr verdünnten Lösung — in Anbetracht der Menge des Ausgangsmaterials — sehr große Mengen Lösungsmittel benötigt worden, was die Durchführung der Fraktionierungsversuche recht unbequem und zeitraubend gestaltet hätte. Wenn die letzte Erwägung unter Umständen auch entscheidend sein kann, so scheinen doch gerade die hier gemachten Erfahrungen — ganz im Sinne Rochas — darauf hinzuweisen, daß das Arbeiten mit einer verdünnten Ausgangslösung im allgemeinen den Vorzug verdient. Denn auch bei den hier mitgeteilten Versuchen war die Fraktion IA mengenmäßig weitaus am größten, während die Fraktion IB nur in einer ganz geringen Menge abgeschieden werden konnte und der Teilchengröße nach — wie die späteren Messungen zeigten — erheblich unter der durchschnittlichen Teilchengröße der A-Fraktionen lag. Das Filtrat von IB ließ seinem Aussehen nach darauf schließen, daß in ihm noch Substanz enthalten

war. Es gelang jedoch nicht, aus ihm eine Fraktion in verarbeitungsfähiger Menge zu isolieren. Die Fraktionierung ist also insgesamt nicht so günstig verlaufen wie bei den Untersuchungen Deripaskos, obwohl dort ebenfalls eine 10%ige Lösung zum Ausgangspunkt genommen wurde.

Diese Diskrepanz legt die Vermutung nahe, daß auch die Art bzw. die Gewinnungsweise der benutzten Acetylcellulose für ihr Verhalten bei der Fraktionierung eine Rolle spielt. Denn die Fraktionierungsversuche Deripaskos wurden zum Unterschied von der vorliegenden Arbeit und von den Untersuchungen Rochas an einem Cellit der I. G. Farben vorgenommen. Außerdem war — wie schon oben erwähnt wurde — der Essigsäuregehalt des von Deripasko benutzten Cellits sehr niedrig. Gerade dieser Umstand dürfte vielleicht geeignet sein, das unterschiedliche Verhalten bei der Fraktionierung verständlich zu machen. Denn mit zunehmendem Acetylgehalt wird auch die Empfindlichkeit des Cellits in acetonischer Lösung gegen Wasserzusatz steigen. Bei höherem Acetylgehalt werden also schon verhältnismäßig geringe Wassermengen genügen, um einen erheblichen Teil der Gesamtmenge der gelösten Substanz zur Ausfällung zu bringen. Das läßt sich durch Arbeiten in verdünnten Ausgangslösungen vermeiden. Wenn bei den Fraktionierungsversuchen Deripaskos auch mit einer hochkonzentrierten Ausgangslösung ein relativ günstiger Fraktionierungsverlauf erzielt werden konnte, so war dies wohl dem niedrigen Acetylgehalt jenes Cellits, d. h. seiner geringeren Empfindlichkeit gegen Wasser zu verdanken.

Nachdem der Ausgangslösung die dem Schwellenwert entsprechende Wassermenge zugesetzt worden war, trat noch keine merkliche Sedimentation ein. Das steht mit den Befunden Rochas und Deripaskos in Übereinstimmung. Darauf wurde die Flüssigkeit bei + 10° C gekühlt. Zuerst schien die ganze Masse dabei zu gelatinieren. Nach 24stündigem Stehen machte sich eine beginnende Sedimentation bemerkbar, die aber nach weiteren 24 Stunden noch keine wesentlichen Fortschritte erkennen ließ. Als jetzt bei + 4° C gekühlt wurde, setzte sich der Niederschlag endlich ab. Man hat es in der Hand, die Sedimentation — im Anfangsstadium der Fraktionierung — durch sofortiges starkes Abkühlen oder durch Zugabe von Wasser über den Schwellenwert hinaus auf schnellerem Wege herbeizuführen. Dabei besteht aber immer die Gefahr, daß die nächstfolgenden kleinteiligeren Fraktionen mit zur Ausfällung gelangen, wodurch der Fraktionierungseffekt beeinträchtigt wird.

Die überstehende klare Flüssigkeit wurde abdekantiert. Um den stark gequollenen Niederschlag von Flüssigkeit zu befreien, wurde er zentrifugiert. Die so isolierte Fraktion IA hatte aber immer noch — wie ihr gallertenähnliches Aussehen verriet — beträchtliche Mengen Flüssigkeit imbibiert. Die weitere Fraktionierung wurde in

verdünnteren Lösungen vorgenommen. Aus IA wurde eine 5%ige acetonische Lösung hergestellt und an einer Probe derselben der Schwellenwert bestimmt. Nach Zugabe der entsprechenden Wassermenge wurde wieder die Verzögerung der Sedimentation beobachtet. Mit dem bloßen Auge war nicht einmal die Ausfällung deutlich erkennbar. Daher wurde die Flüssigkeit mehrere Stunden bei — 2° C gekühlt. Aber erst 12 Stunden danach fiel die Fraktion IIA1 aus. Ihrer äußeren Beschaffenheit nach zeigte sie große Ähnlichkeit mit der Fraktion IA: auch sie stellte eine stark gequollene, gelartige Masse dar.

Aus der 4%igen acetonischen Lösung von IIA1 wurde nach Bestimmung des Schwellenwertes die Fraktion IIIA1 ausgefällt. Diese war ebenfalls stark gequollen und sah unrein aus. Sie wurde wieder in Aceton zu einer 2%igen Lösung aufgelöst, und aus dieser Lösung wurde ohne Schwellenwertbestimmung zunächst die Fraktion IVA1 isoliert. Durch Abpressen wurde IVA1 weitgehend von Flüssigkeit befreit und bei 50° C im Vacuumexsiccator getrocknet. Man erhielt so eine äußerst harte, zusammenhängende Masse von schmutzigem Aussehen.

Die A-Fraktionen wurden — wie jetzt geschildert werden soll — noch weiter zerlegt: Aus der Flüssigkeit, die nach der Entfernung von IIA1 zurückgeblieben war, wurde durch Zugabe einer kleinen Menge Wasser die Fraktion IIA2 abgeschieden. Ihr Aussehen war schon bedeutend reiner, auch war die Quellung nicht mehr so stark, und die Sedimentation erfolgte leichter. Sie wurde zentrifugiert, auf der Nutsche durch ein Batistfilter abgepreßt und bei 50° C im heizbaren Vacuumexsiccator getrocknet.

Der hinterbliebenen Flüssigkeit wurde eine weitere kleine Menge Wasser hinzugefügt, worauf die Fraktion IIA3 ausfiel. Diese zeigte bereits pulverige Beschaffenheit. Sie wurde wie IIA2 behandelt.

Die Flüssigkeit, die nach dem Abtrennen von IIA3 zurückgeblieben war, wurde auf das Doppelte ihres Volumens mit Wasser aufgefüllt. Das geschah — wie übrigens bei jedem der beschriebenen Fraktionierungsversuche — tropfenweise und unter stetem intensivem Rühren. Es wurde zwar eine Fraktion (IIA4) dabei abgeschieden; ihre Menge war aber so klein, und ihr Äußeres war so unansehnlich, daß später auf ihre Untersuchung verzichtet wurde.

Die Zerlegung der Fraktionen IIA1 und IIIA1 wurde nicht so weit getrieben: Aus dem Filtrat von IIIA1 wurde nach Zugabe einer willkürlich bemessenen Menge Wasser die Fraktion IIIA2 isoliert. Sie zeichnete sich durch ihre weiße Farbe und ihre pulverige Beschaffenheit aus. Ebenso wurde aus dem Filtrat von IVA1 noch eine Fraktion IVA2 gewonnen, die äußerlich in der gleichen Weise wie IIIA2 gekennzeichnet war.

Der bis hier wiedergegebene Verlauf der Fraktionierung kann als Bestätigung der Beobachtungen von Rocha und Deripasko angesehen werden. Man erkennt nämlich unschwer, daß einerseits sämtliche A1-Fraktionen (mit Einschluß der unzerlegten IA-Fraktion) und auf der anderen Seite die übrigen A-Fraktionen untereinander eine weitgehende Übereinstimmung aufweisen. Ihre Ähnlichkeit wird sowohl durch die äußere Beschaffenheit als auch durch die Sedimentationsverhältnisse charakterisiert. Während die A1-Fraktionen gallertartige Massen darstellen, die beträchtliche Mengen Flüssigkeit enthalten und schwer sedimentieren, haben die bei fortschreitender Fraktionierung erhaltenen Fraktionen ein bedeutend reineres Aussehen, zeigen eine meist pulverige Beschaffenheit, und ihre Sedimentation tritt wesentlich leichter ein. Die Erklärung dieser Unterschiede ist bereits von Rocha gegeben worden. Da die Acetylcellulose ungefähr proportional der zugesetzten Menge Wasser ausfällt, reißen die bei der Fraktionierung zuerst ausfallenden Anteile die Hauptmenge der Asche und der Beimengungen mit nieder. Der Gehalt der Fraktionen an reiner Acetylcellulose wird also um so reicher, je weiter die Fraktionierung fortschreitet. Daher muß — wie aus dem Fraktionierungsschema unmittelbar hervorgeht — die Fraktion IVA1 die meiste Asche enthalten. Sie wurde aus diesem Grunde auch nicht in die weiteren Untersuchungen einbezogen.

Bei dem Versuch, aus der nach der Entfernung von IA hinterbliebenen Flüssigkeit weitere Fraktionen zu isolieren, wurden folgende Beobachtungen gemacht. Nach Hinzufügen einer relativ kleinen Menge Wasser schied sich ein Niederschlag — Fraktion IB — in äußerst feiner Verteilung ab. Nach 48 Stunden hatte sich der Niederschlag sehr gut abgesetzt. Er wurde zentrifugiert, mit Methanol gewaschen und wie oben bei 50° C im Vacuum getrocknet. Diese Fraktion IB besaß eine reine weiße Farbe und war pulverförmig. Ihre Menge war im Verhältnis zu den A-Fraktionen geringfügig.

Zu dem Filtrat von IB wurde noch dreimal hintereinander Wasser zugegeben. Es fiel zwar jedesmal Acetylcellulose aus, aber nach der Abtrennung der drei Niederschläge zeigte sich, daß sie für weitere Messungen mengenmäßig nicht ausreichen würden. Sie wurden daher mit der Fraktion IB, der sie äußerlich sehr ähnlich sahen, zu einer Fraktion zusammengefaßt.

Schließlich wurde versucht, aus der nun noch vorhandenen Flüssigkeit, also den vereinigten Filtraten von IB, eine Fraktion zu gewinnen. Aber weder durch starke Verdünnung mit Wasser, noch durch Eindampfen — nicht völliges Abdampfen!— im Vacuum bei 40 bis 45° C konnte eine Abscheidung von Acetylcellulose bewirkt werden.

II. Osmometrische Versuche.

1. Über die Osmose bei Solen lyophiler Kolloide.

Bei der Untersuchung der hochpolymeren organischen Verbindungen, insbesondere der Naturstoffe, hat man sich schon frühzeitig osmometrischer Methoden bedient. Die dabei gewonnenen Ergebnisse bildeten eine starke Stütze für die Auffassung, daß man es hier mit hochmolekularen Stoffen zu tun hat. Aber nicht alle Forscher haben diesen Versuchen eine eindeutige Beweiskraft für die hochmolekulare Struktur dieser Stoffe zuerkannt. Denn bequem meßbare Effekte lassen sich nur in relativ hochkonzentrierten Lösungen erzielen. Geht man zu sehr verdünnten Lösungen über, so muß man damit rechnen, hart an die experimentelle Fehlergrenze zu kommen. In der Tat sind gerade an der Cellulose und ihren Derivaten osmotische Messungen bisher nur in einem sehr hohen Konzentrationsbereich ausgeführt worden. Hierbei wurde jedoch immer die Beobachtung gemacht, daß das van't Hoffsche Gesetz, das ja den osmotischen Druck zum Molekulargewicht in Beziehung setzt, nicht erfüllt ist; während durch das van't Hoffsche Gesetz direkte Proportionalität zwischen osmotischem Druck je Mengeneinheit und Konzentration gefordert wird, ergab der experimentelle Befund eine beträchtliche Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes. Diese Beobachtungen haben bekanntlich eine große Literatur hervorgerufen, und die Diskussion, die sich an diesem Punkte entsponnen hat, hat weit über die Frage des Molekulargewichtes hinausgeführt.

Wo. Ostwald hat versucht, das überproportionale Ansteigen des osmotischen Druckes mit der Konzentration durch die Annahme eines zusätzlich auftretenden „Quellungsdruckes" zu erklären. Danach sollen sich die osmotischen Erscheinungen bei lyophilen Kolloiden durch die Beziehung

$$P = ac + bc^n, \quad a = \frac{RT}{M}$$

erfassen lassen. Diese Formel, die Ostwald als „allgemeine Solvatationsgleichung" bezeichnet, stellt eine additive Vereinigung des van't Hoffschen Gesetzes und der von Freundlich und Posnjak gefundenen Formel für den Quellungsdruck von Gelen dar. Bringt man die Ostwaldsche Beziehung in die Form

$$\frac{P}{c} = a + bc^{n-1},$$

so ergibt sich das van't Hoffsche Gesetz als Spezialfall der „allgemeinen Solvatationsgleichung", nämlich für die Konzentration Null.

Gegen diese Auffassung sind aber vielfach Bedenken geltend gemacht worden. So ist es vom Standpunkt der kinetischen Theorie der Osmose — worauf G. V. Schulz (11) kürzlich hingewiesen

hat — nicht zu verstehen, wie osmotischer Druck und Quellungsdruck nebeneinander in Erscheinung treten sollen. Wird nämlich auf die Wand des Systems ein Quellungsdruck ausgeübt, so müssen die Teilchen auf ihrer von der Wand abgelegenen Seite den gleichen Druck als Gegendruck erhalten. Das ist nur möglich, wenn die Teilchen gar keine freie Beweglichkeit mehr besitzen. Fehlt aber die freie Beweglichkeit, dann ist auch für den osmotischen Druck als kinetisches Phänomen kein Platz mehr. Andererseits entfällt die Ursache für das Auftreten eines dem Quellungsdrucke gleichen Gegendruckes, wenn die Teilchen frei beweglich sind.

In ähnlicher Richtung bewegen sich die Einwände, die von van Campen (12) gegen die „allgemeine Solvatationsgleichung" erhoben wurden: Fügt man Lösungsmittel zu einem Gel hinzu, so wird dieses entsprechend seinem Quellungsvermögen einen maximalen Betrag des Lösungsmittels aufnehmen. Trennt man aber Lösungsmittel und Gel durch eine nur für das erstere durchlässige Wand, so wird sich ein Quellungsdruck entwickeln. Durch die „allgemeine Solvatationsgleichung wird gefordert, daß dieselben Verhältnisse vorliegen, wenn ein Sol durch eine solche semipermeable Membran vom Lösungsmittel getrennt ist. Unter einem Sol versteht man aber eine kolloide Lösung, in der freies Lösungsmittel vorhanden ist. Die Solvatationsbestrebungen, die hier von den dispergierten Teilchen geäußert werden, können daher durch das im Sol selbst befindliche freie Lösungsmittel befriedigt werden: Ein Quellungsdruck kann somit nicht entstehen.

Die Vorstellungen, auf denen die „allgemeine Solvatationsgleichung" beruht, können leicht den Eindruck erwecken, daß die Abhängigkeit des Molekulargewichts von der Konzentration real sei. Als bezeichnend dafür darf vielleicht die Stellungnahme Hallers (13) in einer Arbeit, in der er eine der „allgemeinen Solvatationsgleichung" entsprechende Formel auf kinetischem Wege abgeleitet hat, angesehen werden. Haller möchte die vereinfachte van der Waals'sche Gleichung u. a. deshalb nicht auf kolloide Lösungen angewendet wissen, weil man damit „nur sehr gezwungene Konstanz der Molekulargewichte" erhielte. Die Annahme einer Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichts ist aber physikalisch wohl kaum mit dem durch die Hauptvalenzen-Theorie gegebenen Molekülbegriff zu vereinbaren. Außerdem sind die nach dem van't Hoffschen Gesetz errechneten Molekulargewichte immer auf die Trockensubstanz zu beziehen, denn in der Formel

$$pv = \frac{G}{M} RT$$

bedeutet G auch das Gewicht der Trockensubstanz. Eine andere Frage ist es, ob die in der Lösung wirksamen kinetischen Einheiten ohne weiteres den Molekülen gleichgesetzt werden dürfen.

Zugunsten der „allgemeinen Solvatationsgleichung" spricht die Tatsache, daß sich mit ihr ein umfangreiches experimentelles Material erfassen läßt. Damit ist in diesem Falle aber noch nicht zwingend bewiesen, daß die physikalisch-chemischen Vorstellungen, die mit der „Solvatationsgleichung" verknüpft wurden, zutreffend sind. Die gute Übereinstimmung mit der Erfahrung kann nämlich auch in der formalen Natur der Potenzfunktion begründet liegen. Es ist unlängst von Reiner (14) eingehender erörtert worden, unter welchen Voraussetzungen die Anwendung der Potenzfunktion zur Darstellung einer naturgesetzlichen Beziehung überhaupt zulässig ist, und daß die Potenzfunktion in vielen Fällen nur als Interpolationsformel betrachtet werden darf. Reiner vertritt die Auffassung, daß auch die „allgemeine Solvatationsgleichung" den Charakter einer Interpolationsformel besitzt.

Das überproportionale Ansteigen des osmotischen Druckes mit der Konzentration läßt sich jedoch mit der eigentlichen Solvatation in Zusammenhang bringen, ohne gleichzeitig Quellungsvorgänge einzubeziehen. Man kann dabei von der Annahme ausgehen, daß die primären Kolloidteilchen in Lösung einen Teil des Lösungsmittels beschlagnahmen. Dadurch wird die Menge des freien Lösungsmittels verringert, die Konzentration wird größer als die Konzentration, die in Gramm Trockensubstanz je Liter Lösungsmittel ausgedrückt wurde. Der durch die Bindung von Lösungsmittel hervorgerufenen Konzentrationsvergrößerung entspricht eine Drucksteigerung, die nur dann als abweichend, als überhöht erscheint, wenn man ihr die durch Gramm Trockensubstanz je Liter Lösungsmittel ausgedrückte Konzentration zuordnet. Da aber nur diese Konzentration experimentell — bei der Herstellung der Lösung — direkt zugänglich ist, wird man zwangsläufig immer so vorgehen und dann beobachten, daß eine relativ verdünnte Lösung sich osmotisch wie eine konzentriertere Lösung verhält.

Einen Versuch, quantitative Aussagen über die Solvatation zu machen, hat G. V. Schulz (15) unternommen. Er benutzt die vereinfachte van der Waals'sche Gleichung

$$p\ (v—b) = nRT$$

und faßt b als das Volumen auf, das die disperse Substanz mit ihrem durch Solvatation gebundenen Lösungsmittel im System einnimmt. Die Solvatation der gelösten Substanz nimmt mit steigender Konzentration ab. In letzter Zeit ist einer Mitteilung von Okamura (16) gezeigt worden, daß die Gleichungen von Ostwald und Schulz in engster Beziehung zueinander stehen.

Die Teilchengrößen, die sich aus den bei den einzelnen Konzentrationen gemessenen osmotischen Drucken berechnen lassen, werden meist als „scheinbare Molekulargewichte" bezeichnet, weil ihre Werte durch irgendwelche Einflüsse — sei es den Quellungsdruck,

sei es die Veränderung des Solvatationsvolumens — verzerrt erscheinen. Experimentell kann man diese Faktoren zwar nicht abtrennen; gelingt es aber, aus einer Meßreihe des osmotischen Druckes bei verschiedenen Konzentrationen z. B. graphisch ($\frac{\text{Druck}}{\text{Konz.}}$ gegen Konz. aufgetragen) auf die Konzentration Null zu extrapolieren, so gelangt man zu Limes-Werten der Teilchengrößen, die auch „wahre Molekulargewichte" genannt werden können. Aus den folgenden Versuchen ergibt sich aber, daß dieses Verfahren auch versagen kann.

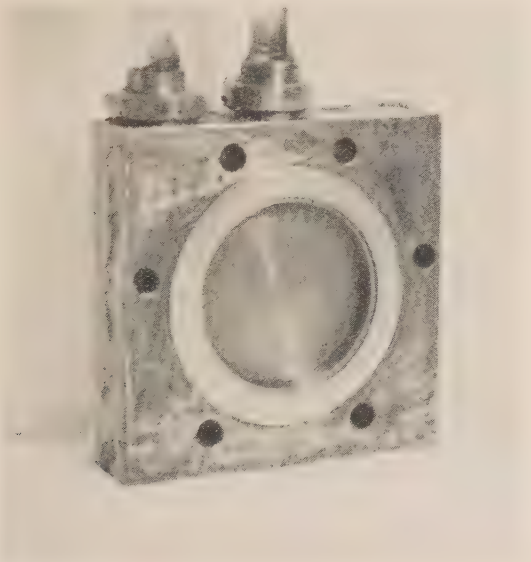
2. Experimentelles.

Die Messungen wurden mit dem von R. O. Herzog und Spurlin (17) beschriebenen Osmometer ausgeführt. Wegen der Einzelheiten der Konstruktion darf auf die Originalarbeit verwiesen werden. Es soll hier nur auf einige Veränderungen eingegangen werden, die an der Apparatur für die hier mitgeteilten Versuche vorgenommen wurden.

Zur einwandfreien Durchführung der osmotischen Messungen ist die absolute Dichtigkeit der Apparatur unerläßlich. Bei den relativ kleinen Steighöhen, um die es sich hier handelt, können die Meßresultate durch Undichtigkeiten erheblich verfälscht werden. Das genannte Osmometer war an zwei Stellen für Undichtigkeiten disponiert: an den Einkittstellen der Kapillaren in die Metallkörper und an dem zwischen den beiden Apparathälften beim Zusammenschrauben entstehenden Hohlraum. Als Kitt diente ursprünglich eine Mischung von T1C1, AgC1 und AgJ. Bei den Untersuchungen von Deripasko wurde aber beobachtet, daß dieser Kitt durch manche organischen Lösungsmittel angegriffen wird. Daher wurde bei der vorliegenden Arbeit Harvard-Zement zum Kitten benutzt, und zwar in der als „Zahn-Kitt" handelsüblichen Form.

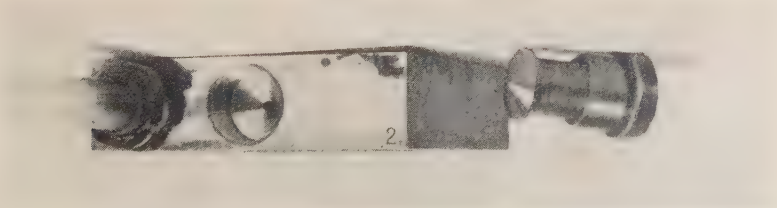
Bei der ersten Konstruktion des Osmometers waren die Kapillaren unmittelbar in den Metallkörper eingekittet worden. Dadurch wurde die Kittfläche ziemlich groß, was das Auftreten von Undichtigkeiten begünstigen kann. Um die Kittfläche zu verkleinern, und um auch den Kitt selbst von seiner Funktion als Dichtungsmaterial möglichst zu entlasten, wurden die Kapillaren zunächst in kleine Metallhülsen eingekittet, deren Durchmesser um ein Geringes den Kapillarendurchmesser übertraf. Die Hülsen waren an ihrem unteren Ende konisch abgeschliffen, und die Konusfläche war mit einem der Kapillarenöffnung entsprechenden Loch versehen. Die Hülse samt eingekitteter Kapillare wurde mittels einer Mutter in den Metallkörper des Osmometers eingeschraubt. Der Metallkörper war an dieser Stelle ebenfalls konisch ausgeschliffen. Durch diese Anordnung, die aus der beigegebenen Abbildung (Fig. 1 u. 2) deutlich erkennbar ist, wurde erreicht, daß das Abdichten gegen die

Atmosphäre nicht mehr allein vom Kitt zu leisten war, sondern auch — und wohl sogar in der Hauptsache — von den aufeinandergepreßten konischen Metallflächen. Außerdem wurde dadurch verhindert, daß das Lösungsmittel zum Kitt Zutritt finden konnte. Für die Kapillaren selbst wurde Duran-Glas gewählt.



Figur 1.

Die Membran wurde ursprünglich zwischen den beiden, innen ebenen Metallrahmen durch bloßes Zusammenschrauben derselben festgeklemmt. Die Membran lag dabei auf einem Metallsieb auf, das die Grundfläche der osmotischen Zelle überdeckte. Diese Befestigungsweise wurde folgendermaßen abgeändert: Die Innenflächen der Metallrahmen wurden, soweit die Membran auf ihnen auflag, erhaben herausgearbeitet. Diese kreisringförmigen Flächenstücke



Figur 2.

wurden plan geschliffen und mit Nuten versehen. Beim Zusammenschrauben der Metallrahmen saugten sich dann die über das Metallsieb, also auch über die eigentliche osmotische Zelle, hinausstehenden Teile der Membran beiderseitig in diese Nuten ein, und die Membran wirkte so selbst als Dichtungsmaterial. Allerdings verblieb durch die erhaben herausgearbeiteten Stellen auch nach dem Zusammenschrauben noch ein Hohlraum zwischen den Metallrahmen, wodurch ein eventuelles Eindringen der Badflüssigkeit ermöglicht wurde. Um dies zu vermeiden, wurde der ganze Metallkörper des Osmometers mit einer Schutzmasse umkleidet, die aus einer Mischung von Venetianischem Terpentin, Bienenwachs und Kollophonium bestand. Paraffin ist für diese Zwecke nicht geeignet, weil es nicht plastisch genug ist und sich leicht von der metallischen Unterlage abhebt.

Als Membrane dienten wieder die aus reiner Cellulose bestehenden Ultra-Cellafilter, Sorte „feinst", der Membranfilter-Ges., Göttingen. Diese hatten sich bereits bei den Untersuchungen von Spurlin und Deripasko bewährt. Andere Autoren haben — wie aus Literaturangaben hervorgeht — Membranen für osmotische Messungen nach der Vorschrift von Bjerrum aus Kollodium selbst hergestellt. Es ist aber wohl anzunehmen, daß die von verschiedenen Forschern selbst angefertigten Membrane gewisse, wenn auch feine Unterschiede aufweisen (vgl. etwa Pisa (18). Im Interesse einer möglichst weitgehenden Vergleichbarkeit der an mehreren Stellen gewonnenen experimentellen Daten dürfte wohl den auf fabrikatorischem Wege hergestellten Membranen wegen der größeren Gleichmäßigkeit und damit besseren Reproduzierbarkeit der Vorzug zu geben sein. Die Membrane wurden stets im Lösungsmittel aufbewahrt.

Als solches wurde Methylglykolacetat gewählt, das nicht nur wegen seiner guten Dispergierungsfähigkeit, sondern auch wegen seines hohen Siedepunktes (144—145° C) für die vorliegenden Versuche besonders brauchbar erschien. Das technische Produkt, das Spuren Wasser und etwa 5 % Methylglykol enthält, wurde erst mehrmals einer fraktionierten Destillation im Kolonnenapparat unterworfen. Es zeigte sich aber, daß hierbei nicht unerhebliche Mengen Essigsäure abgespalten wurden. Die Wiederholung der Destillation ist selbstverständlich nicht geeignet, diesen Vorgang zu unterbinden, sondern kann ihn sogar noch verstärken. Daher wurde die Destillation über Calciumcarbonat (gefällt) und im Vacuum (52,5—53° C/ 20 mm) vorgenommen. Das so gereinigte Produkt wurde mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet.

Vor der Auflösung wurden die Acetylcellulose-Fraktionen im Vacuum bei 56° C (Trockenpistole) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dies nahm — offenbar infolge der stark hygroskopischen Eigenschaften des Wacker-Cellits — immer geraume Zeit in Anspruch.

Die Versuchstemperatur bei der ersten Meßreihe betrug 35,3°. Der hierbei benutzte Thermostat enthielt Wasser als Badflüssigkeit. Die Heizung erfolgte mittels Kohlenfadenlampen. Zum Konstanthalten der Temperatur dienten ein Toluolregulator und ein Quecksilberrelais. Die Konstanz des Wasserniveaus wurde durch eine Hebervorrichtung erzielt. Das Wasser, das man wegen der beträchtlichen Verdampfung immer neu zutropfen lassen muß, wurde nicht direkt der Leitung entnommen, sondern es wurde dafür das schon vorgewärmte Kühlwasser eines Heißluftmotors benutzt, der das Rührwerk antrieb. Der Thermostat war monatelang ohne Unterbrechung in Betrieb.

Um das Osmometer für die Dauer einer Versuchsserie dicht zu halten, wurde — in Abweichung von dem bisherigen Vorgehen — in folgender Weise verfahren: Wenn man das Osmometer nach jeder Einzelmessung auseinandernahm, so war man doch nicht ganz sicher, ob man dann sofort wieder völlige Dichtigkeit der Apparatur erreichte. Außerdem nahm dadurch der Verbrauch an Membranen einen unerwünschten und nicht notwendigen Umfang an. Denn es ist äußerst schwierig, die Membran, die sich sehr energisch auf ihrer Auflagefläche festgesaugt hat, unversehrt abzulösen. Auch sind kleine Risse, die beim Ablösen der Membran entstehen können, mit dem bloßen Auge kaum wahrzunehmen. Daher wurden nach Beendigung einer Messung lediglich die Nadelventile herausgeschraubt und das Osmometer umgekehrt aufgehängt, so daß Lösung und Lösungsmittel aus den Einfüllröhren auslaufen konnten. Zum Schluß wurde noch mit einer kleinen Menge der danach zu untersuchenden Lösung ausgespült. Um Fehler, die durch etwa doch im Apparat zurückgebliebene Spuren der alten Lösung verursacht sein könnten, möglichst zu unterdrücken, wurde streng auf eine bestimmte Reihenfolge der Messungen geachtet: Die einzelnen Fraktionen wurden in der durch ihre Teilchengröße bedingten Reihenfolge untersucht. Beim Übergang zu einer anderen Konzentration mußte das Osmometer aber auf jeden Fall auseinandergenommen und sorgfältig gereinigt werden, weil sich die Steighöhendifferenzen hierbei zu stark verändern. Selbstverständlich war auch innerhalb einer Serie derselben Konzentration mitunter ein Auswechseln der Membran erforderlich, wenn die Membran erschöpft war. Dies machte sich in starken Schwankungen bei der Einstellung des osmotischen Gleichgewichts, die auch bei längerer Versuchsdauer keine Neigung zum Abklingen zeigten, bemerkbar.

In der Arbeit von Herzog und Deripasko, bei der es sich um höhere Konzentrationen handelt als in dieser Arbeit, wird gesagt, daß das Gleichgewicht bei 35° C je nach Viscosität und Konzentration der Lösung in 2 bis 4 Tagen erreicht wurde. Bei der vorliegenden Untersuchung dagegen wurden andere Feststellungen über die zeitlichen Verhältnisse gemacht: Hier betrug das Minimum der Versuchs-

dauer 4 Tage; und gerade bei den verdünntesten Lösungen (1/8 %) mußte oft noch längere Zeit gewartet werden, bis man eine konstant bleibende Steighöhendifferenz beobachten konnte. Zwar wurde — nach dem Vorbilde Spurlins — schon vor Beginn der Messung die Flüssigkeitssäule so eingestellt, daß ihre Höhe ungefähr dem zu erwartenden Drucke entsprach, was sich durch passendes Verschrauben der Nadelventile erzielen läßt. Man kann so wohl eine gewisse Verkürzung der Versuchsdauer bewirken, sie bleibt aber im Rahmen der oben angegebenen Zeiten. Überhaupt muß man in der Bemessung der Versuchszeiten sehr vorsichtig sein, denn zuweilen wurde beobachtet, daß die Steighöhendifferenz nach der im allgemeinen als ausreichend erprobten Zeit konstant wurde, dann aber wieder zunahm, um sich nun abermals konstant einzustellen. Handelt es sich in einem solchen Falle um absolut kleine Steighöhen, so kann ein vorzeitiges Abbrechen des Versuchs beträchtliche Fehler verursachen.

Eine minimale Versuchsdauer von 4 Tagen für osmometrische Untersuchungen von Cellulosederivaten ist wenig günstig. (In dieser Hinsicht erscheint der Apparat von van Campen vorteilhafter. Es wäre wichtig, beide Versuchsanordnungen im Hinblick auf die Genauigkeit der Ergebnisse zu vergleichen.) Denn unter diesen Umständen nehmen Serienmessungen sehr viel Zeit in Anspruch. Es ist ferner zu berücksichtigen, daß Alterungseffekte, die bei Lösungen von Cellulosederivaten häufig beobachtet wurden, auch auf die osmotischen Erscheinungen einen Einfluß ausüben. Für diese Zusammenhänge vermittelt die Arbeit von Spurlin einige experimentelle Unterlagen. Somit schien es schon mehr aus praktischen Gesichtspunkten angebracht, den osmotischen Druck auch bei höheren Temperaturen zu messen.

Es wurden daher eine zweite Versuchsserie bei 51,2° C und eine dritte bei 70,2° C durchgeführt. Als Badflüssigkeit diente hier Spindelöl, das zwei — in diesem Temperaturbereich notwendigen — Anforderungen genügte: Seine Viscosität war bei der Versuchstemperatur so niedrig, daß intensives Rühren ohne Schwierigkeit möglich war; und sein Flammpunkt lag so hoch (150° C), daß mit dem Betrieb der Thermostaten keinerlei Gefahren verbunden waren. Gegenüber dem Wasserthermostaten bei 35° C mußten hier noch besondere Vorkehrungen getroffen werden, um wegen der Temperaturkonstanz und zur Verminderung des Aufwands an Heizung allzu große Wärmeverluste zu verhindern. Zu diesem Zweck wurden die Thermostatengefäße, die aus Steingut bestanden, in Holzkisten gesetzt, deren Volumen etwas größer war. Der Raum zwischen Kistenwand und Thermostatenwand wurde fest mit Asbestwolle ausgestopft. Durch diese Anordnung wurde eine ausgezeichnete Wärmeisolierung erzielt. Bezüglich der sonstigen Anordnung des Thermo-

staten ist vielleicht nur noch erwähnenswert, daß sich an Stelle der Quecksilberrelais sogen. Postrelais von Telephonapparaten sehr gut bewährten. Die Thermostaten konnten wochenlang mit unverminderter Genauigkeit in Betrieb gehalten werden.

Bei den höheren Temperaturen mußte auch zu einer anderen Schutzschicht für die Osmometer übergegangen werden, weil die bei 35° benutzte Wachsmasse oberhalb 40° schmolz. Nach einigen ergebnislosen Versuchen mit verschiedenen Materialien wurde schließlich Bakelit-Firnis gewählt, der allen Anforderungen, wie Temperaturbeständigkeit, Dichtigkeit, Plastizität, in ausgezeichneter Weise genügte. Bei Zimmertemperatur ist der Bakelit-Firnis flüssig. Wollte man also den Hohlraum zwischen den beiden Metallrahmen bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Firnis überdecken, so würde er in den Apparat hineinlaufen und an die Membran gelangen, was natürlich nicht erwünscht ist. Daher wurde der Abstand zwischen den beiden Metallrahmen zunächst mit einem dünnen Streifen Isolierband überklebt. Dann wurde das Osmometer in einem Luftbad ungefähr auf die Temperatur des Thermostaten gebracht und so längere Zeit belassen. Jetzt erst, nachdem der ganze Metallkörper die Versuchstemperatur angenommen hatte, wurde das Isolierband mit dem Bakelit-Firnis überpinselt, der sofort zu einer festen Haut erstarrte und so keine Gelegenheit zum Eindringen in das Innere des Apparates finden konnte. Zur Sicherheit wurde das Osmometer darauf noch einmal für kurze Zeit in das Luftbad gebracht, um zu prüfen, ob die Schutzschicht auch keine Lücke aufwies. Manchmal kam es allerdings vor, daß doch etwas Bakelit-Firnis durch das Isolierband hindurchtrat. Beim Auseinandernehmen des Osmometers konnte dann aber immer festgestellt werden, daß der Bakelit-Firnis sich noch v o r Erreichung der Membran auf den heißen metallischen Innenflächen des Osmometers verfestigt hatte, was man in Kauf nehmen kann.

Wurde das Osmometer in den Thermostaten überführt, so machte sich anfangs eine sehr unangenehme Erscheinung bemerkbar: Die Flüssigkeitssäulen stiegen in beiden Kapillaren sofort empor, um bald darauf wieder abzusinken und schließlich ganz aus den Kapillaren zu verschwinden. Dieses Verhalten ist sicherlich auf die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der Lösung einerseits und des Osmometermetalls andererseits zurückzuführen. Es gelang aber, diesem Übelstand, der eine Messung unmöglich machte, durch zwei Kunstgriffe entgegenzutreten: Zunächst wurden die Schrauben, mit denen die Metallrahmen zusammengehalten wurden, aus demselben Material angefertigt wie die Rahmen, was vordem nicht der Fall gewesen war. Weiterhin wurden die oberen Enden der Kapillaren zu kleinen, tulpen- und trichterförmigen Vorratsgefäßen ausgebildet. Die Tulpenform erwies sich am günstigsten. Vor Beginn der Messung wurden

die Flüssigkeitssäulen nun so hoch eingestellt, daß die Flüssigkeit beim Einbringen des Apparats in den Thermostaten bzw. in das Luftbad in diese kleinen Gefäße eindringen und sie ganz ausfüllen mußte. die Kapillarwirkung machte es der dort befindlichen Flüssigkeit unmöglich, sofort wieder zurückzufließen. Andererseits reichten diese Mengen dazu aus, bei dem allmählich doch eintretenden Zusammenziehen der Flüssigkeitssäulen, das mit dem Temperaturausgleich einherging, so viel Flüssigkeit in die Kapillaren nachzuliefern, daß die Steighöhen ablesbar blieben.

Die Versuchsdauer wurde durch die Erhöhung der Temperatur erheblich abgekürzt: Bei 51,2° C und 70,2° C wurde das Gleichgewicht in maximal 48 Stunden erreicht. Auch trug die Temperatursteigerung zu einer normaleren Einstellung der konstanten Steighöhendifferenzen bei: Die relativen Schwankungen um die Gleichgewichtslage waren bedeutend kleiner als bei der Versuchstemperatur von 35,5° C.

3. Versuchsergebnisse.

a) Osmotischer Druck, Teilchengröße und Fraktionierung.

In den nachfolgenden Tabellen (Tab. 2, 3 u. 4) sind die gemessenen osmotischen Drucke (obere Zahl in der Tabelle) und die hieraus nach der van't Hoffschen Formel

$$pv = \frac{G}{M} RT$$

berechneten Teilchengrößen (untere Zahl) zusammengestellt.

Tabelle 2.

Osmotische Drucke in mm H_2O und $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{1000}$ von Lösungen der Fraktionen in Methylglykolacetat bei 35,3° C.

Frakt.	1 %	1/2 %	1/4 %	1/8 %
IB	96,9	47,0	24,0	—
	27	29	27	—
IIA3)	56,1	30,5	—	8,7
	47	45	—	38
IIA2)	50,8	21,0	11,2	6,3
	51	65	58	52
IIIA2)	34,9	—	8,4	5,1
	75	—	80	64
IVA2)	41,9	18,8	—	5,3
	62	73	—	62

Tabelle 3.

Osmotische Drucke in mm H_2O und $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{1000}$ von Lösungen der Fraktionen in Methylglykolacetat bei 51,2° C.

Frakt.	1 %	1/2 %	1/4 %	1/8 %
IB	101,8	50,2	27,0	15,2
	27	27	25	23
IIA2)	52,3	25,5	12,7	8,0
	53	54	54	43
IVA2)	46,5	—	10,7	6,9
	59	—	68	50

Tabelle 4.

Osmotische Drucke in mm H_2O und $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{1000}$ von Lösungen der Fraktionen in Methylglykolacetat bei 70,2° C.

Frakt.	1 %	1/2 %	1/4 %	1/8 %
	105,0	50,9	27,8	16,0
IB	28	29	26	23
	54,6	28,9	13,0	8,4
IIA2)	53	50	56	43
	49,5	26,3	13,4	6,8
IVA2)	59	55	54	33

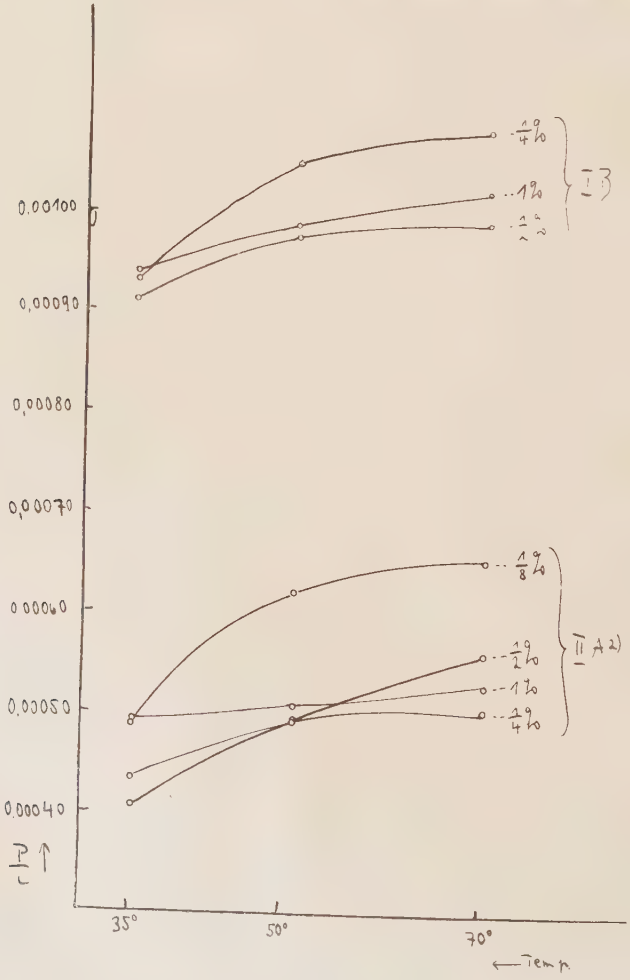
Die Übersicht läßt erkennen, daß die einzelnen Fraktionen sich der Teilchengröße nach durchaus im Sinne des Fraktionierungsprinzips unterscheiden. Die Teilchengröße der Fraktion IB weicht von den Teilchengrößen der übrigen Fraktionen relativ stärker ab als die Teilchengrößen aller anderen Fraktionen untereinander. Damit scheint auch auf osmometrischem Wege die Beobachtung Rochas bestätigt zu werden, daß bei der Fraktionierung hochkonzentrierter Ausgangslösungen die Hauptmenge der Acetylcellulose in der A-Fraktion ausfällt, während die B-Fraktion nur niedermolekulare Anteile enthält.

Eine gewisse Unstimmigkeit zwischen Fraktionierung und osmometrischer Analyse scheint lediglich in dem Verhältnis von IVA2) zu IIIA2) zu bestehen: Im Sinne der Fraktionierung müßte IVA2) einen kleineren osmotischen Druck aufweisen als IIIA2), während der experimentelle Befund gerade umgekehrt ist. Es erscheint nicht völlig ausgeschlossen, daß der Unterschied innerhalb der Fehlergrenze der osmotischen Messung liegt.

Was die absoluten Werte der aus den einzelnen Drucken berechneten Teilchengrößen selbst anbetrifft, so stehen sie der Größenordnung nach mit den Untersuchungen anderer Autoren in Einklang.

b) Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes.

Die Temperatursteigerung bewirkt eine Erhöhung des osmotischen Druckes. Der hier beobachtete Verlauf der Druckänderung mit der Temperatur zeigt aber noch einige auffällige Momente: In Figur 3 ist auf der Ordinate der Quotient aus Druck und Konzen-



Figur 3.

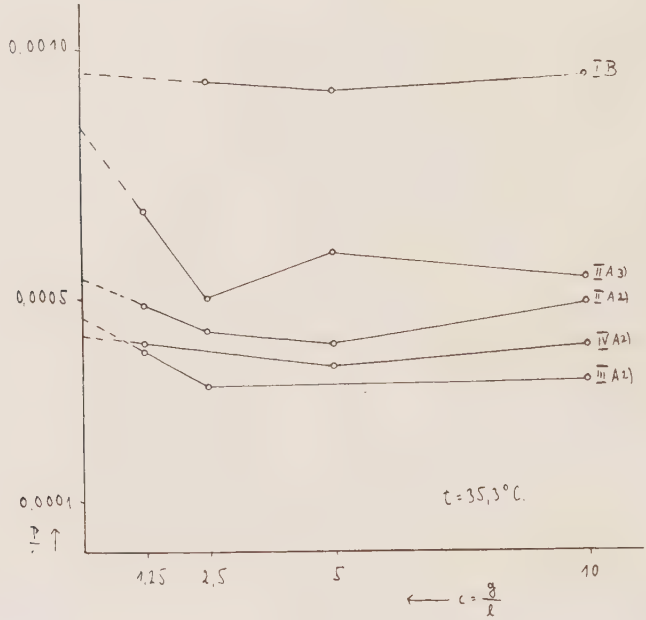
tration (P in Atmosphären, c in Gramm je Liter), auf der Abscisse die absolute Temperatur aufgetragen. Jede der eingezeichneten Kurven gilt also für eine Konzentration. Wie man sieht, ist das van't Hoffsche Gesetz auch für die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes nicht streng erfüllt: es besteht keine direkte Proportionalität zwischen dem osmotischen Druck je Mengeneinheit und der Temperatur. Darüber hinaus ist der Anstieg des osmotischen Druckes zwischen 35,3° C und 51,2° C bei den verdünnteren Lösungen von der Konzentration 1/4 % und 1/8 % beträchtlich und zunehmend steiler als bei der konzentrierten 1 %igen Lösung. Wenn man annimmt, daß in konzentrierteren Lösungen eine gegenseitige Behinderung der Teilchen stattfindet, dann erscheint es einleuchtend, daß eine Temperaturerhöhung sich hier nicht in demselben Maße druckerhöhend auswirkt wie die gleiche Temperaturerhöhung in verdünnteren Lösungen. Ungeklärt bleibt aber noch, warum der Kurvenast zwischen 51,2 und 70,2° C — wie die Figur zeigt — wieder einen kleineren Neigungswinkel besitzt, obwohl die Temperatursteigerung hier noch etwas größer ist. Es sieht so aus, als ob der Temperaturkoeffizient des osmotischen Druckes in diesem Temperaturintervall für alle Konzentrationen nahezu der gleiche wäre und als ob bei weiterer Temperatursteigerung wieder Linearität zwischen osmotischem Druck und Temperatur eintreten würde.

c) Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes.

Die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes, wie sie sich aus den Versuchen dieser Arbeit ergab, ist in den Figuren 4, 5 und 6 graphisch dargestellt. Auf der Ordinate ist wieder der Quotient Druck/Konz., auf der Abscisse die Konzentration (Druck in Atmosphären, Konzentration in Gramm im Liter) aufgetragen. Es soll zunächst der Verlauf der Kurven zwischen den Konzentrationen 1/2 % und 1 % betrachtet werden: Hier kehrt die bekannte Erscheinung wieder, daß der osmotische Druck je Mengeneinheit stärker zunimmt als die Konzentration. Das van't Hoffsche Gesetz ist nicht streng erfüllt. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen Deripaskos ist dies bereits unterhalb 1 % bemerkbar, also in einem Konzentrationsgebiet, in dem das van't Hoffsche Gesetz für niedermolekulare Stoffe noch volle Gültigkeit besitzt. Die Erklärungsmöglichkeiten sind schon in den einleitenden Bemerkungen näher erörtert worden.

Auffallender Weise zeigen die $\frac{\text{Druck}}{\text{Konz.}}$/Konz.-Kurven Minima, die ziemlich übereinstimmend bei der Konzentration 5 (0,5 Gew.-Proz.) liegen. Die Veränderung des osmotischen Druckes je Mengeneinheit mit der Konzentration, die sich hier in dem Bereich von 1/2 %

bis 1 % in der bekannten Weise äußert, schreitet beim Übergang zu verdünnteren Lösungen nicht in demselben Sinne fort: Zwischen $^1/_2$ % und $^1/_8$ % findet wieder ein Anstieg des osmotischen Druckes je Mengeneinheit statt — aber jetzt mit abnehmender Konzentration.



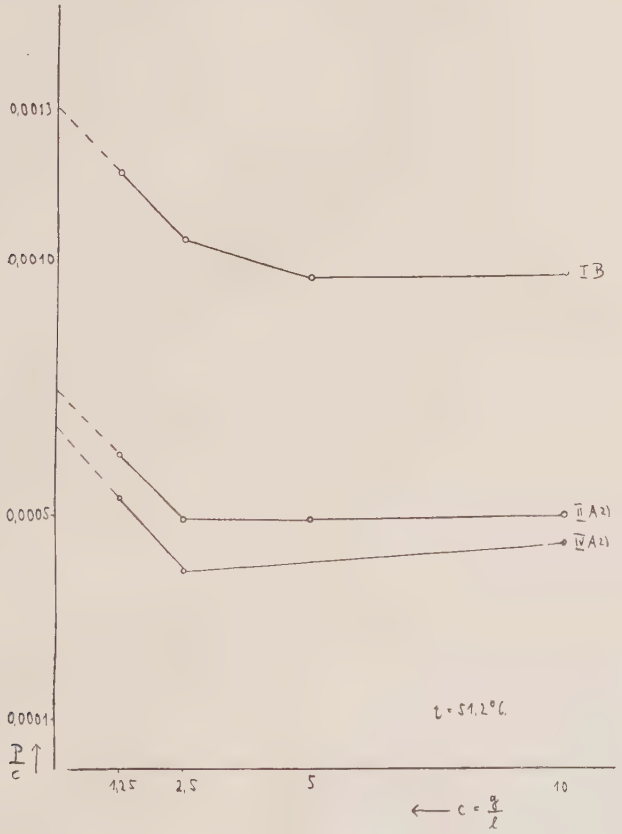
Figur 4.

Dieser Kurvenverlauf führt zu großen Schwierigkeiten, wenn man den osmotischen Druck auf die Konzentration Null extrapolieren will, wie dies früher (z. B. in der Arbeit von Deripasko) geschehen ist.

Um vergleichbare osmotische Drucke zu erhalten, bleibt nichts anderes übrig, als folgende vereinfachende Annahmen zu machen: Die niedrigste angewandte Konzentration ($^1/_8$ %) sei bereits von einer van't Hoffschen Lösung nicht mehr sehr weit entfernt; und das hier ermittelte „Molekulargewicht" sei keinesfalls größer als etwa 50 % des wahren Wertes.

Der hier gefundene Verlauf der Kurven läßt sich erklären, wenn man berücksichtigt, daß sich in Lösung zwei Faktoren überlagern: die Aggregation bzw. der Zerfall der Teilchen und ihre Solvatation. Bei voller Gültigkeit des van't Hoffschen Gesetzes würde die Kurve parallel zur Abscisse verlaufen (s. Fig. 7). Wäre nun noch der Einfluß der Solvatation in Rechnung zu stellen, so würde die Kurve

im spitzen Winkel gegen die Abscisse geneigt sein: überproportionales Ansteigen des osmotischen Druckes je Mengeneinheit. Tritt andererseits allein der Einfluß der Aggregation bzw. des Zerfalls der Aggregate hinzu, so würde sich eine Kurve mit stumpfem Neigungswinkel

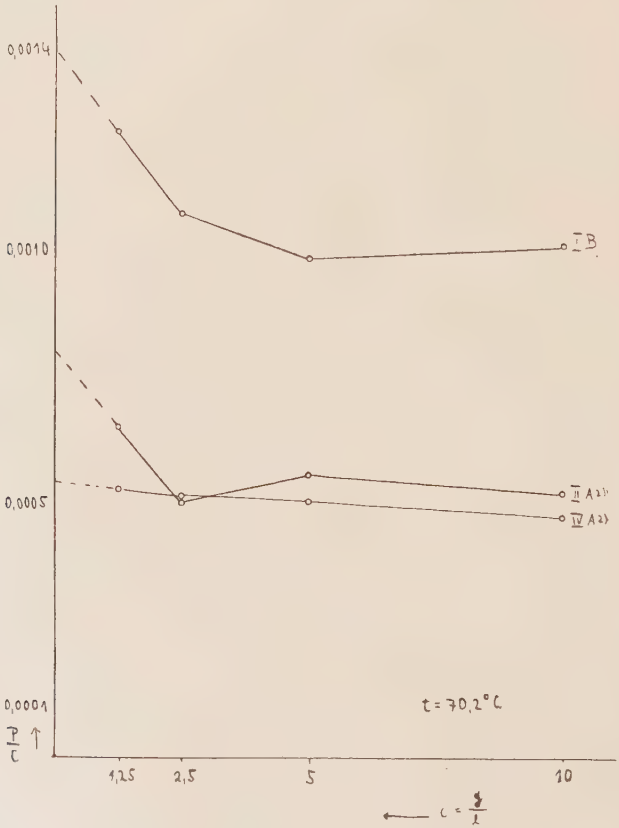


Figur 5.

ergeben; denn da mit wachsender Konzentration auch die Aggregation zunimmt, sinkt die Zahl der kinetischen Einheiten je Volumeneinheit. Tatsächlich aber wirken beide Einflüsse zusammen. Es resultiert daher eine Kurve mit einem Minimum, wie sie dem experimentellen Befund entspricht. Für das Verhältnis von Solvatation und Aggregation kann man hieraus noch entnehmen, daß bei der Verdünnung vom Minimum an der Zerfall sich stärker äußert als der Solvatationseinfluß.

Die Existenz solcher Minima ist übrigens schon aus den älteren osmotischen Untersuchungen von Herzog und Spurlin an

Benzylcellulose ersichtlich. Dort ist diese Erscheinung allerdings nicht weiter diskutiert worden. Bei den Versuchen D e r i p a s k o s, die sich nur bis zur Konzentration von $^1/_4$ % erstreckten, dagegen wurde kein Minimum festgestellt. Es dürfte bemerkenswert sein,

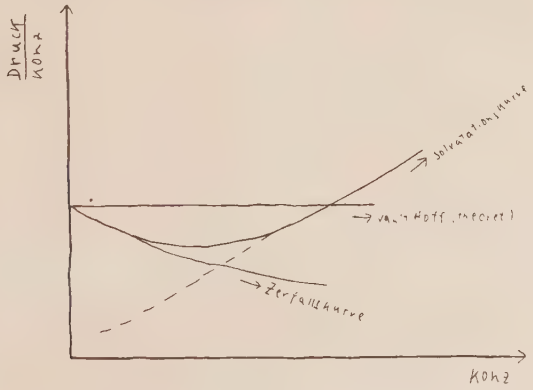


Figur 6.

daß man auch auf anderen Wegen zu ähnlichen Schlußfolgerungen wie bei den hier beschriebenen Versuchen gelangt ist: W. K u h n (19) hat neuerdings aus Messungen der Strömungsdoppelbrechung von Hochmolekularen die Teilchendimensionen berechnet. Für Acetylcellulose findet er dabei eine etwa zehnmal größere Teilchenlänge als die Länge des Cellulose-Kristallits, wie sie röntgeninterferometrisch ermittelt wurde. Daher nimmt K u h n an, daß in Lösung Aggregate von Einzelteilchen vorliegen, die allerdings schon durch Strömungskräfte teilweise zerstört werden können.

d) Wahres und scheinbares Molekulargewicht.

Die Eindeutigkeit der erhaltenen Zahlen bzw. ihre Deutung als Molekulargewichte wird angesichts dieser Verhältnisse sehr eingeschränkt. Schon die bisher gemachten Annahmen über das Zustandekommen des osmotischen Druckes bei lyophilen Kolloiden ließen derartige Schwierigkeiten erwarten. Denn das van't Hoffsche Gesetz muß seine strenge Gültigkeit verlieren, wenn es sich bei der Osmose um eine Bewegung solvatisierter Teilchen handelt, oder wenn der gemessene Druck durch spezifische Attraktionskräfte auf das Lösungsmittel mitbedingt wird. Die hier geschilderten Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß noch ein weiterer Faktor zu berücksichtigen ist: die Aggregation der dispergierten Teilchen auch in relativ sehr verdünnten Lösungen. Man muß also damit rechnen, daß solche Aggregate als kinetische Einheiten wirksam sind.



Figur 7.

Das wahre Molekulargewicht könnte man nur durch eine gesicherte Extrapolation auf die Konzentration Null erhalten, unter der Voraussetzung, daß man dort einen vollkommenen Zerfall der Aggregate annehmen darf. Außerdem bleibt die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Werte zu berücksichtigen. Die Extrapolation aus den gemessenen Drucken bei den verschiedenen Konzentrationen auf die Konzentration Null wird daher sehr ungenau: das gleiche gilt für die Berechnung eines Mittelwertes aus den für die verschiedenen Konzentrationen berechneten „Molekulargewichten", natürlich in einem Gebiet sehr verdünnter Lösungen.

Da aber größenordnungsmäßige Fehler durch die Limes-Bildung — wie man leicht übersieht — nicht verursacht werden, ist hier von diesem Verfahren doch Gebrauch gemacht worden, um überhaupt Vergleichsmöglichkeiten gegenüber anderen Messungen zu gewinnen. In Tabelle 5 sind derartige Limes-Werte zusammengestellt.

Tabelle 5.

Limes-Werte der Teilchengrößen für c = 0.

Temp.	IB	IIA2)	IVA2)
35,3° C	27 000	47 000	59 000
51,2° C	21 000	36 000	40 000
70,2° C	20 000	35 000	(52 000)

Der Limes-Wert von IVA2) bei 70,2° C ist eingeklammert, weil die Kurve hier stark von dem Bild der übrigen Kurven abweicht (Fig. 6). Möglicherweise liegen hier experimentelle Fehler vor, jedoch bleiben diese Resultate innerhalb der Größenordnung.

Man erkennt ferner, daß diese Limes-Werte nicht mehr sehr weit von den Teilchengrößen entfernt sind, die aus den bei $^1/_8$ %igen Lösungen gemessenen osmotischen Drucken berechnet wurden.

Auch an Lösungen des unzerlegten Ausgangsmaterials sind einige Messungen vorgenommen worden (Tab. 6), allerdings nur, um Anhaltspunkte für die bei den Fraktionen zu erwartenden Drucke zu erhalten.

Tabelle 6.

$^1/_2$ %ige Lösung von Cellit in Methylglykolacetat.

Temp.	osmot. Druck	Teilchengröße
51,2° C	32,9 mm H_2O	42 000
70,2° C	31,5 mm H_2O	46 000

Der Vergleich dieser osmometrisch ermittelten Teilchengrößen des nicht fraktionierten Cellits mit den Limes-Werten seiner einzelnen Fraktionen — oder vielleicht noch mit derem Gesamtmittel: ca. 37 000 — ergibt eine größenordnungsmäßig befriedigende Übereinstimmung.

G. V. Schulz (20) hat die Limes-Werte der Teilchengrößen von Kautschuk, die er aus älteren osmotischen Messungen ermittelt hat, benutzt, um mit Hilfe der vereinfachten van der Waals'schen Gleichung die Größe des Solvatationsvolumens und weiterhin durch Kombination mit der Eisenschitzschen Viscositätsgleichung die absoluten Teilchendimensionen zu berechnen. Wegen der Bedeutung, die einem solchen Verfahren zukommen würde, wurde versucht, die Schulz'sche Berechnungsweise auf die hier mitgeteilten experimentellen Daten anzuwenden. Die Durchrechnung ergab jedoch für die Solvatationsvolumina negative Werte.

III. Viscosimetrische Versuche.

1. Zur Viscosimetrie der hochpolymeren organischen Verbindungen.

Bei der Erforschung der hochpolymeren organischen Verbindungen hat die Viscosität eine bedeutsame Rolle gespielt. In der Technik

hat man die ungewöhnlich hohe Zähigkeit, die die Lösungen dieser Stoffe aufweisen, schon frühzeitig als ein besonderes Kennzeichen dieser Verbindungen angesehen. Über die praktischen Bedürfnisse hinausgehend, hat man in den letzten Jahren versucht, mit Hilfe von Viscositätsmessungen Einblicke in das Verhalten dieser Stoffe in Lösung zu gewinnen, und weiterhin aus der Viscosität sogar unmittelbar quantitative Angaben über das Molekulargewicht zu entnehmen. Eine derartige Schlußweise bleibt aber unsicher, solange man nicht weiß, von welchen Variabeln die Viscosität abhängt, und solange man nicht die Art dieser Abhängigkeit genauer kennt. Von großer Wichtigkeit ist hier — ähnlich wie bei der Osmose — die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität.

Eine Beziehung zwischen Viscosität und Konzentration vermittelt die bekannte Einsteinsche Gleichung:

$$\eta_{lc} = \eta_{lo}\left(1 + a\,\frac{N\varphi}{v}\right).$$

Hierbei bedeuten: η_{lc} die Viscosität der Lösung, η_{lo} die Viscosität des Lösungsmittels, v das Gesamtvolumen, N die Zahl der dispergierten Teilchen, φ das Eigenvolumen eines Teilchens und a eine Konstante. Diese Beziehung gilt für starre, kugelförmige Gebilde, während man bei der Cellulose und ihren Derivaten stäbchenförmige Teilchen annehmen muß. Darauf ist es wohl auch — mindestens teilweise — zurückzuführen, daß diese Stoffe meist nicht die von der Einsteinschen Gleichung geforderte Linearität zwischen Viscosität und Konzentration, sondern ein überproportionales Ansteigen der Viscosität mit der Konzentration zeigen.

Zunächst hatte man vermutet, daß sich durch Übergang zu extrem verdünnten Lösungen eine bessere Angleichung an die Linearität zwischen Viscosität und Konzentration erzielen lassen würde. Diese Annahme konnte aber durch die Erfahrung nicht bestätigt werden. So hat Fikentscher (21) für die Nitrocellulose gezeigt, daß die Viscositäts/Konzentrations-Kurven selbst in sehr verdünnten Lösungen eine starke Krümmung aufweisen können. Um die Wiedergabe des experimentellen Materials befriedigender zu gestalten, sind an Stelle der Einsteinschen Gleichung verschiedene andere Beziehungen vorgeschlagen worden.

So ist von Fikentscher (22) die folgende empirische Viscositätsgleichung angegeben worden:

$$\lg \eta_{rel} = \left(\frac{75\ k^2}{1 + 1{,}5\ k\,c} + k\right) \cdot c.$$

Hierin bedeuten: η_{rel} die relative Viscosität, c die Konzentration in Gramm je 100 ccm Lösung und k die Parameter der einzelnen Kurven.

Diese Gleichung hat sich in einem für praktische Zwecke wohl ausreichendem Umfange recht gut bewährt. Der Parameter k, der

als „Eigenviscosität" der Substanz bezeichnet wird, hat sich für verschiedene Materialien in einem ziemlich weiten Konzentrationsbereich als annähernd konstant erwiesen. Er wird daher zur — von der Konzentration unabhängigen — Charakterisierung der Produkte empfohlen.

Die Beziehung von Fikentscher kann aber nur eine formale Bedeutung beanspruchen. Eine theoretische Erfassung der wirklichen Verhältnisse läßt sich mit ihr — ebensowenig wie mit anderen einparametrigen Exponentialfunktionen — nicht erreichen (vgl. Mark [23]). Darauf ist auch von Fikentscher selbst hingewiesen worden. Die von ihm gefundene Beziehung läßt sich nämlich aus der von Arrhenius stammenden logarithmischen Gleichung

$$\lg \eta_{rel} = K \cdot c,$$

in der c wieder die Konzentration und K eine Konstante ist, ableiten. Fikentscher hat an Hand eigener Versuche festgestellt, daß die von der Arrhenius'schen Gleichung geforderte Konstanz der K-Werte keineswegs besteht, sondern daß eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der K-Werte erkennbar ist.

Eine andere Behandlung der Frage konnte dadurch ermöglicht werden, daß man — in Analogie zu den osmotischen Erscheinungen — die Solvatation der Teilchen in Rechnung stellte. Nach der Einsteinschen Gleichung ist für die Viscosität das Verhältnis des Eigenvolumens der dispergierten Phase zum Gesamtvolumen bestimmend. Das Eigenvolumen der dispergierten Phase darf man aber nicht dem Volumen der Substanz im trockenen Zustande gleichsetzen. Vielmehr ist ein bestimmter Teil der Flüssigkeit durch die in Lösung befindlichen Moleküle in seiner freien Beweglichkeit behindert („immobilisiert"). Die dispergierten Teilchen binden mittels physikalischer Kräfte Lösungsmittelmoleküle an sich, sie umgeben sich mit einer „Solvathülle", die bei der Brownschen Bewegung der Moleküle mitgeführt wird. Rückt das Volumen der dispergierten Phase infolge der Solvatation in die Größenordnung des Gesamtvolumens, so ist man berechtigt, in die Einsteinsche Gleichung ein van der Waals'sches Volumensglied einzuführen. Auf diese Weise erhält man nach Mark (24) eine Beziehung

$$\eta_{rel} = 1 + \frac{N\varphi}{v - N\varphi} \text{ oder } \eta_{rel} = 1 + a\,\frac{c \cdot b}{100 - c\,b},$$

worin a eine Konstante, c die Konzentration und b das in ccm gemessene Volumen von 1 g Kolloid im gelösten Zustand bedeuten. Aber auch durch diese Beziehung werden die tatsächlichen Verhältnisse nur in erster Annäherung erfaßt, solange die Einsteinschen Voraussetzungen der kugelförmigen und gleichgroßen Teilchen beibehalten werden.

Die Abweichung der Teilchengestalt von der Kugelform bildet den Ausgangspunkt der bekannten Arbeiten von Staudinger (25).

Er gelangt zu einer empirischen Viscositätsformel, die die Viscosität direkt mit dem Molekulargewicht bzw. der Teilchenlänge verknüpft:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M.$$

Als spezifische Viscosität η_{sp} wird die um 1 verminderte relative Viscosität bezeichnet, c bedeutet die molare Konzentration, M ist das Molekulargewicht und K_m eine Konstante (näheres s. Buch). Staudinger beschränkt selbst die Anwendbarkeit seiner Formel auf sehr verdünnte Lösungen von einer bestimmten maximalen Viscosität („Grenzviscosität"); sie ist nicht mehr brauchbar, wenn die Lösung schon Geleigenschaften besitzt.

Eine theoretische Berechnung der Viscosität von Suspensionen langgestreckter Rotationsellipsoide ist kürzlich von Eisenschitz (26) versucht worden. Seine Ableitung ist mit Hilfe der Hydrodynamik im Anschluß an die Einsteinsche Gleichung durchgeführt und berücksichtigt auch den Einfluß der Brownschen Bewegung auf die Viscosität. Er findet die Beziehung:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = v \cdot \frac{f^2}{15\,(\ln 2f - \frac{3}{2})}.$$

Hierin bedeutet η_0 und η die Viscosität des Suspensionsmittels bzw. der Suspension, f das Verhältnis der großen zur kleinen Achse des ellipsoidischen Teilchens, v das Eigenvolumen der suspendierten Phase in der Volumseinheit der Suspension.

W. Kuhn (27) ist auf einem verwandten Wege zu einem Ergebnis gekommen, das mit dem von Eisenschitz praktisch übereinstimmt.

Handelt es sich um eine solvatisierte „Suspension", so würde v das Eigenvolumen + Solvathülle bezeichnen. Demnach sollte sich das Volumen des solvatisierten Teilchens — unter vereinfachenden Voraussetzungen — aus der Gleichung von Eisenschitz berechnen lassen.

2. Experimentelles.

Die Viscositäten wurden in vier verschiedenen Lösungsmitteln gemessen: Aceton, Methylglykolacetat, Methylglykol und Diacetonalkohol. Die Reinigung von Aceton und Methylglykolacetat wurde in der schon oben beschriebenen Weise vorgenommen. Methylglykol wurde im Kolonnenapparat einer fraktionierten Destillation unterworfen (123—124°); und Diacetonalkohol wurde im Vacuum destilliert (77—80°/35 mm).

Methylglykol zeigte bei der Herstellung 1 %iger Lösungen ein schlechteres Dispergierungsvermögen gegenüber der Acetylcellulose als die übrigen Lösungsmittel. Löste man dagegen die Fraktionen zu ½ %igen Lösungen in Methylglykol auf, so machte sich dieser Mangel nicht bemerkbar.

Die Messungen wurden mit einem Ostwald-Viscosimeter ausgeführt, das in einem Thermostaten von 20° C aufgehängt war. Die Einrichtung des Thermostaten unterschied sich grundsätzlich nicht von der des für die osmotischen Messungen bei 35° C benutzten Thermostaten (s. o.).

Zur Dichtebestimmung diente ein 10 ccm-Meßkölbchen.

3. Versuchsergebnisse.

a) Viscosität und Fraktionierung.

In den Tabellen 7, 8, 9 und 10 sind die Versuchsergebnisse, ausgedrückt in spezifischen Viscositäten, zusammengestellt.

Tabelle 7.

Spezifische Viscositäten bei 20° C. in Aceton.

Frakt.	1 %	1/2 %	1/4 %	1/8 %
IB	0,80	0,30	0,13	0,07
IIA3)	1,67	0,54	0,23	0,10
IIA2)	3,58	1,04	0,39	0,16
IIIA2)	3,32	0,95	0,39	0,18
IVA2)	4,36	1,09	0,39	0,19

Tabelle 8.

Spezifische Viscositäten bei 20° C. in Methylglykol.

Frakt.	1 %	1/2 %	1/4 %	1/8 %
IB	1,14	0,45	0,21	0,14
IIA3)	2,50	0,91	0,42	0,18
IIA2)	—	1,48	0,59	0,31
IIIA2)	—	1,72	0,67	0,33
IVA2)	5,76	1,64	0,64	0,32

Tabelle 9.

Spezifische Viscositäten bei 20° C. in Methylglykolacetat.

Frakt.	1 %	1/2 %	1/4 %	1/8 %
IB	1,41	0,48	0,21	0,10
IIA3)	2,46	0,86	0,36	0,18
IIA2)	5,80	1,69	0,62	0,28
IIIA2)	5,67	1,72	0,65	0,28
IVA2)	6,41	1,92	0,69	0,31

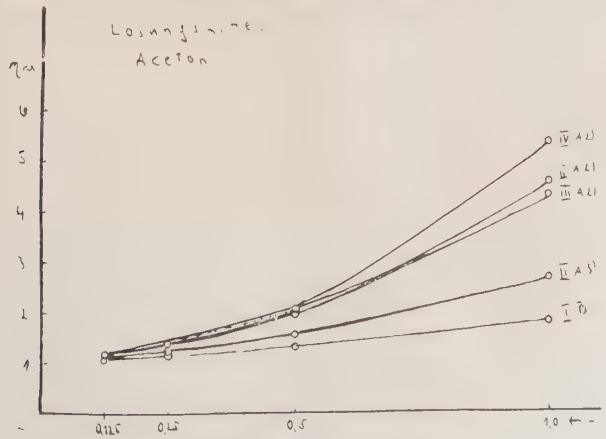
Tabelle 10.

Spezifische Viscositäten bei 20° C. in Diacetonalkohol.

Frakt.	1 %	1/2 %	1/4 %	1/8 %
IB	1,73	0,54	0,24	0,12
IIA3)	2,66	0,98	0,41	0,19
IIA2)	5,85	1,59	0,65	0,33
IIIA2)	4,84	1,69	0,67	0,30
IVA2	6,04	1,82	0,75	0,33

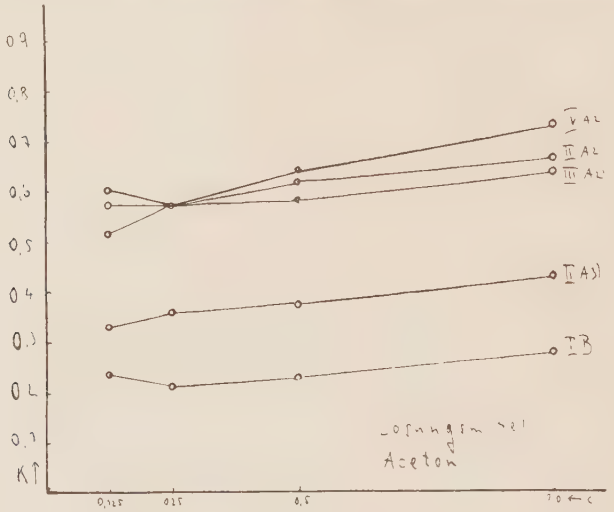
Der Überblick zeigt, daß die einzelnen Fraktionen in charakteristischer Weise in ihren Viscositäten unterschieden sind. Das Gesamtbild entspricht durchaus den Ergebnissen der osmotischen Messungen: In allen Lösungsmitteln und Konzentrationen haben IVA2) die höchste und IB die niedrigste Viscosität. (Nur in den 1/8 %igen Lösungen sind die Unterschiede zuweilen etwas verwischt.) Auch auf osmometrischem Wege wurde ja festgestellt, daß die nach ihrer Teilchengröße geordneten Fraktionen dieselbe Reihenfolge einnehmen. Es gehen also Viscosität und Molekulargewicht (bzw. Kettenlänge) symbat.

Diese Zusammenhänge lassen sich noch genauer verfolgen, wenn man die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität betrachtet. In den Figuren 8, 10, 12 und 14 sind auf den Ordinaten die relativen Viscositäten und auf den Abscissen die Konzentrationen c in Gramm pro 100 ccm aufgetragen. (Die Konzentration wurde hier mit Gramm pro 100 ccm definiert — während im osmometrischen Teil mit c = Gramm je Liter gerechnet wurde —, um einen besseren Anschluß an viele Literaturangaben zu gewinnen.) Aus der graphischen Darstellung geht hervor, daß der Viscositätsanstieg mit zunehmender

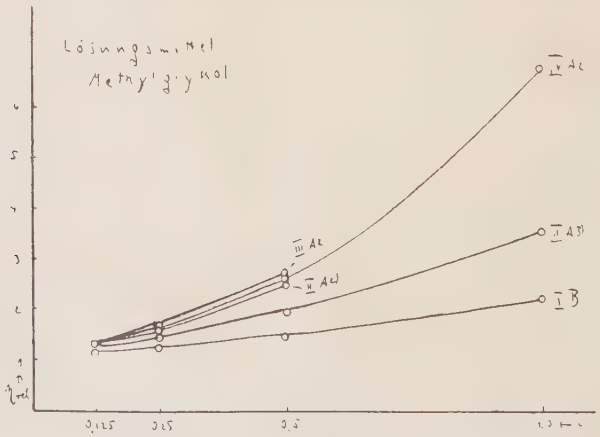


Figur 8.

Konzentration bei den kleinteiligeren Fraktionen IB und IIA3 insgesamt nicht so steil ist wie bei den übrigen größeren Fraktionen. Bei den kleineren Fraktionen IB und IIA3 ist die Linarität zwischen Viscosität und Konzentration in dem Konzentrationsbereich von $^1/_8$ % bis $^1/_4$ % angenähert erfüllt, während die Kurven zwischen $^1/_4$ % und $^1/_2$ % schon merklich ansteigen. Bei IIA2, IIIA2 und IVA2, den Fraktionen größerer Kettenlänge, dagegen besteht sogar in dem Gebiet unterhalb $^1/_4$ % keine direkte Proportionalität zwischen Vis-

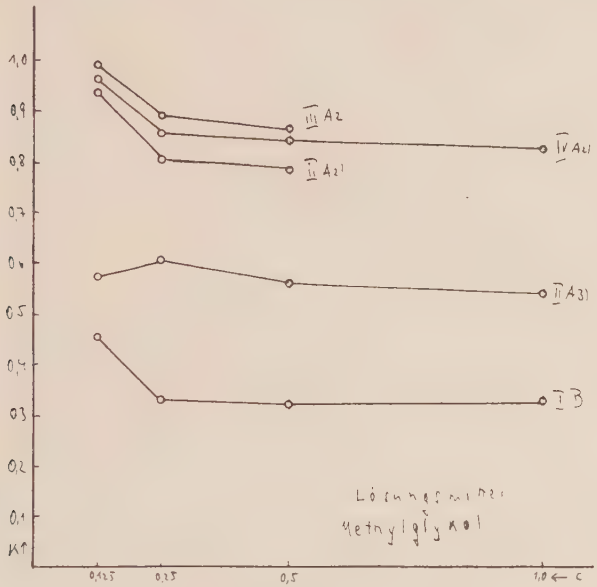


Figur 9.



Figur 10.

cosität und Konzentration. Die Fraktionen zerfallen also in zwei Gruppen, die sich in der Konzentrationsabhängigkeit ihrer Viscosität nicht unwesentlich unterscheiden. Diese Tatsache zeigt, daß man mit einem so verhältnismäßig groben Trennungsverfahren, das die fraktionierte Fällung immerhin darstellt, auch feinere Unterschiede zwischen den einzelnen Gliedern des polymerhomologen Gemisches



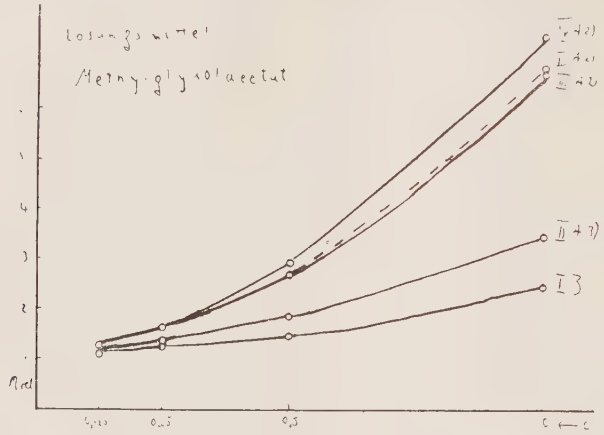
Figur 11.

aufdecken kann. Wenn man berücksichtigt, daß gerade die Viscosität ein sehr wichtiges Charakteristikum für technische Zwecke ist, und wenn man ferner bedenkt, daß in dem vorliegenden Falle die Menge der Fraktion IIA3 einen prozentual beträchtlichen Anteil der erhaltenen Gesamtmenge bildete, so ergibt sich die Berechtigung der technischen Untersuchung der Fraktionen von Celliten für die Praxis.

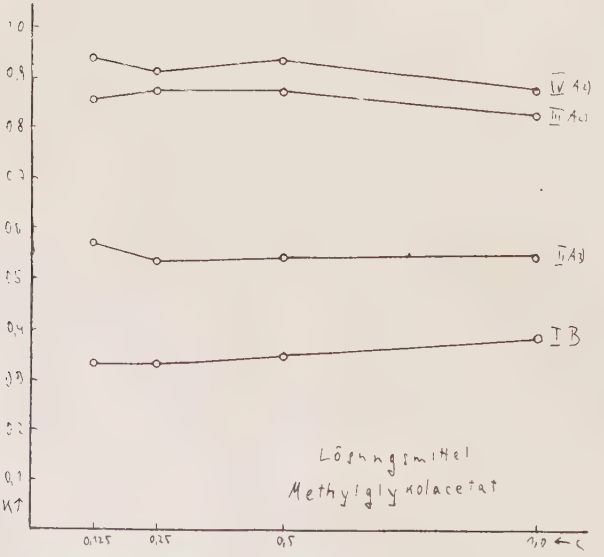
b) Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität.

Schon an den eben diskutierten Kurven läßt sich eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität erkennen. Es wurde nun noch versucht, die experimentellen Daten an der Arrheniusschen Gleichung zu überprüfen: In den Figuren 9, 11, 13 und 15 sind auf den Ordinaten die Werte für $\lg \frac{\eta_{rel}}{c}$, auf den Abscissen die Konzentrationen c aufgetragen. Wie man sieht, bleibt die Wiedergabe des

Erfahrungsmaterials unvollkommen: Die Kurven weisen eine mehr oder minder starke Krümmung auf. Es ist übrigens auffallend, daß einige Kurvenzüge konkav, andere konvex gegen die Abscisse ver-



Figur 12.



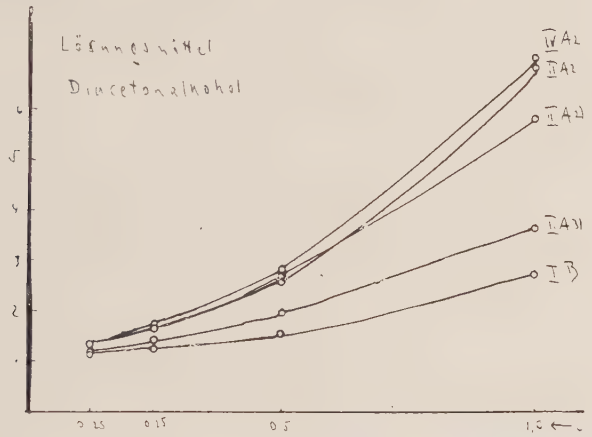
Figur 13.

laufen. Diese Unregelmäßigkeiten könnten zwar durch Meßfehler bedingt sein. Es ist dann aber nicht recht verständlich, warum sie bei den entsprechenden Kurven, in denen die Konzentrations-

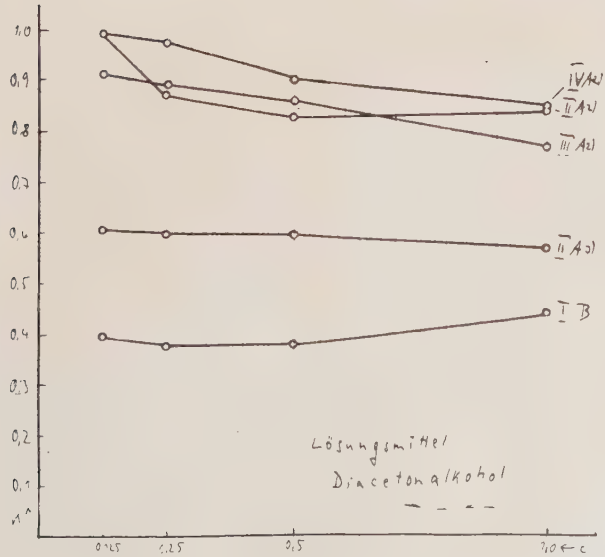
abhängigkeit der relativen Viscosität graphisch dargestellt ist, nicht zum Ausdruck kommen.

c) Viscosität und Solvatation.

Es wäre nicht unwahrscheinlich, daß ein merklicher Einfluß der Solvatation auf die Viscosität in Erscheinung treten würde, wenn



Figur 14.



Figur 15.

die Viscosität derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen wird. Die Unterschiede, die bei den in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Viscositätsmessungen in mehreren Lösungsmitteln (Tab. 7—10) festgestellt wurden, sind aber zu geringfügig, um derartige Schlüsse ziehen zu können.

Um aus der Gleichung von Eisenschitz

$$\eta_{sp} = \nu \cdot \frac{f^2}{15\,(\ln 2f - \frac{3}{2})}$$

ν berechnen zu können, ist es notwendig, außer η_{sp} noch f zu kennen. Mit f wird das Verhältnis der Länge zum Durchmesser des dispergierten Teilchens bezeichnet. Aus den Braggschen Inkrementen läßt sich der Teilchendurchmesser von Acetylcellulose zu etwa 7 Å abschätzen, die Länge ergibt sich aus der Zahl der Glucosereste, die Zahl der letzteren aus dem Molekulargewicht, das osmometrisch ermittelt wurde.

Die Berechnung wurde für die Fraktionen IB, IIA2) und IVA2) vorgenommen und führte zu sehr eigenartigen Ergebnissen (Tab. 11 u. 12):

Tabelle 11.

Fraktion	IB	IIA2	IVA2
Molek.-Gewicht	27 000	47 000	59 000
Molek.-Länge	532,8 Å	927,6 Å	1165,2 Å
Molek.-Durchm.	7 Å	7 Å	7 Å
f	76,1	132,5	166,5

Tabelle 12.

Werte für $\frac{\nu}{c}$, bezogen auf Fraktion IB in $^1/_8$%iger Lösung.

Frakt.	IB	IIA2	IVA2
$^1/_8$ %	1,00	1,06	0,79
$^1/_4$ %	2,10	2,36	1,76
$^1/_2$ %	4,80	6,46	4,92
1 %	14,10	22,15	16,43

Die Berechnung ergibt also, daß die $\frac{\nu}{c}$-Werte (wo c die Konzentration, auf $^1/_8$% bezogen, bedeutet) für jede Fraktion mit steigender Konzentration zunehmen, während man erwarten würde, daß die Solvatation bei steigender Konzentration fällt. Der Vergleich der gefundenen Werte im Hinblick auf die Kettenlänge (IVA2 ist die höchst-, IB die kleinst-molekulare Fraktion) läßt keinen regelmäßigen Gang erkennen, was gleichfalls allen Erfahrungen widerspricht.

Diese Abweichungen sind jedenfalls darauf zurückzuführen, daß die Einsetzung der aus den Atomabständen berechneten Abmessung in f unberechtigt und eben hier die Solvatation zu berücksichtigen ist, die vor allem den Moleküldurchmesser vergrößern und daher in entgegengesetzter Richtung — also im Sinne der erwarteten Daten — wirken wird. Hierbei ist allerdings noch angenommen, daß die Moleküle in der Tat starre gerade Stäbe darstellen.

IV. Diffusionsversuche.

1. Diffusion und Teilchengröße.

Diffusionsmessungen an Kolloiden hat schon Graham (28) ausgeführt, Stefan (29) hat auch bereits daraus die Diffusionskoeffizienten berechnet. Den ersten Versuch, den Diffusionskoeffizienten zur Ermittlung des Molekulargewichts zu verwenden, hat wohl Sv. Arrhenius (30) gemacht, und zwar bei den Toxinen und Antitoxinen. Doch sind seine Versuche selbst, bei denen die Diffusion in Gallerten stattfand, zu einer absoluten Abschätzung nicht brauchbar, da solche hochmolekularen Stoffe — im Gegensatz zu niedermolekularen — hierbei zu starke Bremsung erleiden, wie R. O. Herzog und A. Polotzki (31) später gezeigt haben. Versuche an organischen Kolloiden zu dem angegebenen Zweck haben R. O. Herzog und H. Kasarnowski (32) durchgeführt, und zwar an einigen Eiweißstoffen und Fermenten, sie sind z. T. von H. Euler (33) wiederholt worden. Später ist aus dem Institut von The Svedberg im Zusammenhang mit seinen Versuchen, das Molekulargewicht von Proteinen mit Hilfe der Ultrazentrifuge zu ermitteln, eine Reihe von sehr sorgfältigen Untersuchungen dieser Art hervorgegangen. Als ein Ergebnis sei hier die Ausbildung der Apparatur durch Tiselius (34) genannt.

Die Ergebnisse, die auf diesem Wege bei kugelförmigen Molekülen auf Grund der bekannten Einsteinschen und Sutherlandschen Formel erhalten wurden, stehen in Übereinstimmung mit den Daten, die sich auf anderen Wegen ergaben. Anders liegen die Verhältnisse, wie sich im Laufe der letzten Jahre gezeigt hat, bei Versuchen, die mit linearen Molekülen angestellt wurden.

Die ersten hierhergehörigen Versuche haben R. O. Herzog und D. Krüger (35) angestellt, und zwar waren hauptsächlich Celluloseester, ferner Auflösungen von Cellulose in Schweizerschem Reagenz (36) verwendet worden. Es war überraschend, daß bei den zuletzt genannten Versuchen die gleichen Resultate erhalten wurden, wenn Cellulose aus Baumwolle oder aus Holz benutzt wurde, obwohl sich beide Stoffe unterscheiden: abgesehen von der Beeinflussung des Diffusionsvorganges durch die Ionen — die in der Zwischenzeit von Bruins (37) eingehend diskutiert worden ist — mußten hier noch andere Störungen vorliegen, worauf auch

The Svedberg (38) hingewiesen hat (s. a. weitere Literatur darüber).

Bei den Auflösungen von Celluloseestern, z. B. den Nitraten oder Acetaten, wurde gefunden, daß eine Anzahl von Versuchen die Verteilung zeigten, wie sie nach der Rechnung von Stefan zu erwarten ist. In einer größeren Anzahl aber — und eine entsprechende Andeutung zeigten auch die „normalen" Versuche — ergab sich eine Abweichung der Art, daß der DK. einen merklichen Gang aufwies. Die gleiche Abweichung haben übrigens auch Samec (39) und Mitarbeiter bei Stärke gefunden.

Schon früher haben R. O. Herzog und A. Pototzki auf solche Anomalien bei Versuchen an Faserstoffen hingewiesen und als eine wahrscheinliche Begründung angeführt, daß die kleinen Teilchen aus der polydispersen Lösung voraneilen, ferner daß „die Kolloidteilchen unter dem Einfluß der Verdünnung zerfallen" (l. c. S. 486), also auf die Konzentrationsabhängigkeit hingewiesen.

Fürth hat den letzten Einfluß in erster Linie für die scheinbare Anomalie verantwortlich gemacht. Der Einfluß der Solvatation ist dann noch von H. Freundlich und D. Krüger (40) untersucht worden, D. Krüger und H. Grunsky (41) haben einige Versuche mit Celluloseestern angestellt, um beide Einflüsse zu zeigen.

Versuche an einem entsprechenden einheitlichen Material, dessen Teilchengröße auf anderem Wege bestimmt wurde, fehlten noch. In dieser Hinsicht bildet das Folgende eine Ergänzung des vorhandenen experimentellen Materials.

2. Experimentelles.

Für die diffusiometrischen Untersuchungen wurde mit Rücksicht auf die Menge der vorhandenen Fraktionen eine $^1/_2$ %ige Lösung der Mittelfraktion IIA3) in Methylglykolacetat gewählt. Substanz und Lösungsmittel waren in der schon oben beschriebenen Weise sorgfältig getrocknet und gereinigt worden. Die Versuchsanordnung war die von Öholm angegebene: Die zylinderförmigen Diffusionsgefäße waren mit einer eingeschliffenen Pipette verschlossen, die zwischen zwei Marken genau 20 ccm faßte. Am Boden befand sich ein mit einem Hahn versehenes Kapillarrohr, das zum Ablassen der Flüssigkeitsschichten in die auf 20 ccm geeichten Abzapfgefäße diente.

Die Schichthöhen der einzelnen Apparate wurden folgendermaßen ermittelt: Hinter dem Apparat wurde eine Millimeterskala aus Milchglas so angebracht, daß Längsachse des Apparats und Längsachse der Skala genau parallel waren, was durch Ausloten — auch während der Messungen — überprüft wurde. Der untere Teil des Apparates wurde zunächst so weit mit reinem Aceton gefüllt, daß dieses etwa 1 mm vom Ende des Pipettenrohres abstand. Dann

wurden durch die Pipette jeweils 20 ccm Aceton in den Apparat eingelassen, bis der Apparat vollständig gefüllt war, und jedes Mal die Höhe der einzelnen Schicht an der Skala abgelesen. Bei der Ablesung, die mittels einer Lupe erfolgte, wurde die Skala von hinten mit einer kleinen elektrischen Lampe erleuchtet. Die Messungen wurden für jeden Apparat mehrmals wiederholt, und aus den verschiedenen Ablesungen, die genügende Übereinstimmung aufwiesen, die Mittelwerte gebildet.

Bekanntlich sind Diffusionsmessungen gegen Temperaturschwankungen und gegen mechanische Erschütterungen außerordentlich empfindlich. In Laboratoriumsräumen innerhalb der Großstadt lassen sich Temperaturkonstanz und Erschütterungsfreiheit in dem hier notwendigen Maße nicht verwirklichen. Daher wurde davon abgesehen, die Diffusionsmessungen selbst im Institut vorzunehmen: Die Diffusionsapparate wurden in einem nicht mehr in Betrieb befindlichen Bergwerk bei Goslar aufgestellt, das durch seine natürliche Lage hierfür besonders geeignet war. Die Messungen wurden freundlicherweise von Herrn cand. phil. Illig ausgeführt, dem auch an dieser Stelle für seine Bemühungen verbindlichst gedankt sei. Es wurden zwei Versuchsserien angesetzt: Bei der einen Serie wurde eine Schicht Lösung mit sieben Schichten Lösungsmittel, bei der zweiten Serie zwei Schichten Lösung mit sechs Schichten Lösungsmittel überschichtet. Die einzelnen Versuche jeder Serie unterschieden sich durch die Länge der Diffusionszeiten.

Die abgezapften Schichten wurden gravimetrisch analysiert. Von jeder einzelnen Schicht wurden 15 ccm Flüssigkeit im heizbaren Vacuumexsiccator bei 50° C und 20 mm Druck eingedunstet und die so erhaltenen Filme von Acetylcellulose bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Eindunsten und Trocknen nahm sehr lange Zeit in Anspruch. Um die Fortführung des Lösungsmittels zu erleichtern, wurde ein schwacher Luftstrom, der über P_2O_5 und konz. H_2SO_4 getrocknet und durch Watte filtriert worden war, durch den Vacuumexsiccator geleitet. War der Hauptteil des Lösungsmittels bereits entfernt, so wurde noch ein Schälchen mit ausgeglühter Tierkohle in den Exsiccator gesetzt, damit auch die letzten Reste des Lösungsmittels adsorbiert würden. Auch ein Schälchen mit P_2O_5 wurde im Exsiccator untergebracht, was eine nur zusätzliche, in diesem Falle nicht unbedingt notwendige Vorsichtsmaßregel darstellte. Die Wägungen der Trockensubstanz wurden auf einer Kuhlmann-Mikrowage vorgenommen, wobei eine Gewichtskonstanz von $\pm$ 0,04 mg erreicht wurde.

3. Versuchsergebnisse.

Die prozentuale Verteilung der Substanz in den einzelnen Schichten für die Versuche von verschiedener Diffusionsdauer ist in den folgenden Tabellen angegeben. Tab. 13a bezieht sich auf die

Versuchsserie, bei der die Lösung (Schicht 1) mit 7 Schichten Lösungsmittel, Tab. 13 b auf die Versuchsserie, bei der die Lösung mit 6 Schichten Lösungsmittel überschichtet wurde; im letzten Fall bestehen also Schicht 1 und 2 aus der Lösung.

Tabelle 13a.

Prozentuale Verteilung der Substanz bei 1 Schicht Lösung.

Diff.-Zeit in Tagen	5,006	8,021	16,597	21,989
1. Schicht	78,2 %	72,8 %	65,3 %	62,3 %
2. „	15,4 %	18,6 %	22,4 %	27,2 %
3. „	1,4 %	3,2 %	2,7 %	3,7 %
4. „	1,4 %	1,3 %	2,2 %	1,3 %
5. „	1,0 %	1,2 %	2,2 %	1,9 %
6. „	0,8 %	1,0 %	1,8 %	1,3 %
7. „	0,8 %	0,9 %	1,5 %	1,2 %
8. „	1,1 %	1,0 %	2,0 %	1,2 %

Tabelle 13b.

Prozentuale Verteilung der Substanz bei 2 Schichten Lösung.

Diff.-Zeit in Tagen	4,995	8,021	21,996
1. Schicht	47,6 %	48,0 %	45,0 %
2. „	40,4 %	39,5 %	36,6 %
3. „	8,3 %	9,5 %	13,6 %
4. „	0,7 %	0,9 %	1,5 %
5. „	0,8 %	0,7 %	1,3 %
6. „	0,7 %	0,5 %	0,7 %
7. „	0,7 %	0,5 %	0,7 %
8. „	0,9 %	0,4 %	0,6 %

Ein Vergleich der Verteilung in Tab. 13a und 13b mit den Tafeln, die Stefan in seiner bekannten Mitteilung gibt, zeigt sogleich, daß eine Übereinstimmung in keinem Falle besteht. Es wird also die Frage aufzuwerfen sein, ob der vorzugsweise in Erscheinung tretende Vorgang eigentlich als Diffusion anzusprechen sei.

Es fällt auf, daß bei kurzen Versuchszeiten etwa 90 % in den unteren beiden Schichten enthalten sind, aber auch nach dreiwöchentlichem Stehen sind noch 80 % in diesen Schichten, während die höheren durchaus nicht den Gang zeigen, der die Stefansche „Verteilung" charakterisiert. Man sieht, daß die Gehalte um annähernd 1 % von methodischen Fehlern nicht weit entfernt sind.

Dies führt zu dem Schluß, daß sich bei den Lösungen, die bei der angewandten Konzentration von $^1/_2$ % und auch noch nach Verdünnung Gelcharakter besitzen, Quellungs- und Diffusionsgeschwindigkeit einander überlagern. Wartet man lange genug, so überwiegt der eigentliche Diffusionsvorgang, so daß auch eine Berechnung eines mittleren Diffusionskoeffizienten und damit der Teilchengröße ermöglicht ist. Auf das Verfahren kann hier nicht näher eingegangen werden, doch sei bemerkt, daß der so erhaltene Diffusionskoeffizient die gleiche Teilchengröße liefert, die der osmotische Versuch ergeben hatte.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein handelsüblicher Cellit der Firma Wacker nach der von Rocha entwickelten Methode der fraktionierten Fällung in mehrere Fraktionen zerlegt. Der Verlauf der Fraktionierung bestätigte die von Rocha gemachten Beobachtungen. Dagegen ergaben sich gegenüber den Versuchen von Deripasko einige Unterschiede. Diese sind offenbar auf die verschiedene Beschaffenheit des hier verarbeiteten Cellits und des von Deripasko benutzten Produktes, das in seinem Essigsäuregehalt ziemlich stark von den handelsüblichen Sorten abwich, zurückzuführen.

2. Es wurden 1, 1/2, 1/4 und 1/8 %ige Lösungen der Fraktionen in Methylglykolacetat hergestellt. Bei den Temperaturen 35,3°, 51,2° und 70,2° C wurden die osmotischen Drucke dieser Lösungen gemessen.

Die Teilchengrößen der Fraktionen, die aus den osmotischen Drucken für die verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen nach van't Hoff berechnet wurden, lagen zwischen 23 000 und 80 000. Durch eine Extrapolation, deren Zulässigkeit diskutiert wird, gelangte man zu Molekulargewichten von 20 000 bis 59 000. Diese Werte stehen der Größenordnung nach mit den Untersuchungen anderer Verfasser in Einklang: Herzog und Deripasko fanden Teilchengrößen von 19 000 bis 74 000; durch osmotische Messungen an unzerlegten Celliten erhielten Büchner und Samwell ein mittleres Molekulargewicht von 35 000, J. Grard (43) ein solches von 29 000. Auch mit auf anderen Wegen gewonnenen Befunden besteht größenordnungsmäßig gute Übereinstimmung: So ergaben die Endgruppenbestimmungen von Haworth (44) eine Teilchengröße der Cellulose von 25 000, Schmidt (45) fand 16 000, und Stamm (46), der sich der Svedbergschen Ultra-Zentrifugen-Methode bediente, gibt den Wert von 40 000 für Cellulose aus Linters an. Schließlich seien noch neuere osmotische Messungen von Grard an Nitrocellulose (47) erwähnt, die zu einem Molekulargewicht von 50 000 führten.

Die osmometrischen Versuche zeigten weiterhin, daß das van't Hoffsche Gesetz auch in den verdünntesten der hier untersuchten Lösungen weder für die Temperaturabhängigkeit noch für die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes streng erfüllt ist. Dabei ergab die Untersuchung ‚daß außer den bisher erörterten Erklärungsmöglichkeiten für die Abweichungen vom van't Hoffschen Gesetz — Veränderung der Solvatationshülle, Attraktion der dispergierten Teilchen auf die Lösungsmittelmoleküle — noch eine

Aggregation der Acetylcellulosemoleküle auch in sehr verdünnten Lösungen wahrscheinlich ist, und daß die Überlagerung all dieser Einflüsse das osmotische Verhalten der „Hochpolymeren" verständlich erscheinen läßt.

3. Die Viscositäten der Fraktionen wurden in Aceton, Methylglykolacetat, Methylglykol und Diacetonalkohol bei 20° C gemessen. Die Viscositätsmessungen erwiesen sich ebenso wie die osmotischen Messungen zur Charakterisierung der unter sich verschiedenen Fraktionen geeignet.

Die experimentellen Daten für die Viscositäten bei verschiedenen Konzentrationen ließen sich nicht durch eine einfache Beziehung zwischen Viscosität und Konzentration wiedergeben.

Ein Vergleich der Viscositätsmessungen und der osmotischen Messungen ließe sich an Hand der Viscositätsgleichung von Staudinger $\left(\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M\right)$ ermöglichen, indem man für M das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht einsetzt und die Konstante berechnet. Damit wäre zugleich eine Prüfung der Staudingerschen Formel gegeben. Dieses Vorgehen erschien für eine möglichst voraussetzungsfreie Prüfung der Staudingerschen Beziehung angemessener als die unmittelbare Berechnung des Molekulargewichts aus der Viscosität und darauf folgende Gegenüberstellung mit dem osmotischen Molekulargewicht. Denn die Benutzung der Staudingerschen Konstanten schließt schon die Anerkennung seiner Methode (Extrapolation von Hemikolloiden auf Eukolloide) ein, sofern nicht die K_m-Konstante auf ganz anderen Wegen (jodometrisch) ermittelt wurde, was aber auch von manchen Forschern beanstandet worden ist. In der folgenden Tabelle 14 sind einige K_m-Konstanten zusammengestellt, die mit der Staudingerschen Viscositätsgleichung aus der experimentell bestimmten Viscosität und dem osmometrisch gefundenen Molekulargewicht berechnet wurden.

Tabelle 14.

Zusammenstellung der aus den osmot. Molekulargewichten berechneten K_m-Konstanten.

Konz.	Frakt.	η_{sp} bei 20°	osmot. Mol.-Gew. · 10^{-3} 35,3°	51,2°	70,2°	$K_m \cdot 10^{-4}$ 35,3°	51,2°	70,2° C
1/4 %	IB	0,21	27	25	26	8,4	9,3	8,7
	IIA2	0,62	58	54	56	11,6	12,4	11,9
	IVA2	0,69	—	68	54	—	10,9	13,8
1/8 %	IB	0,10	—	23	23	—	9,4	9,4
	IIA2	0,28	52	43	43	11,6	14,1	14,1
	IVA2	0,31	62	50	53	10,8	13,4	12,6

Gesamtmittel: $11{,}3 \cdot 10^{-4}$.

Staudinger gibt für die K_m-Konstante bei Acetylcellulose einen mittleren Wert von $11 \cdot 10^{-4}$ an. Der Vergleich ist also größenordnungsmäßig befriedigend ausgefallen.

4. Es wurden Diffusionsmessungen an einer $^1/_2$ %igen Lösung einer Fraktion in Methylglykolacetat bei verschiedener Diffusionsdauer ausgeführt. Die gefundene Substanzverteilung in den einzelnen Schichten ließ aber erkennen, daß man es hier nicht mit einer eigentlichen Diffusion zu tun hatte: Quellungsvorgänge traten noch so stark in Erscheinung, daß eine Berechnung des Diffusions-Koeffizienten nicht in der üblichen Weise möglich war.

5. Die Gesamtheit der hier mitgeteilten Beobachtungen dürfte einen gewissen Beitrag zur Beantwortung der Frage liefern, inwieweit osmometrische, viscosimetrische und diffusiometrische Untersuchungen zur Bestimmung der Teilchengröße bei lyophilen Kolloiden geeignet sind. Die Messungen der Viscosität und des osmotischen Druckes ergaben zwar Teilchengrößen, deren Übereinstimmung größenordnungsmäßig als befriedigend angesehen werden kann. Dennoch darf der Gebrauch dieser Methoden für tiefergehendere Schlüsse nur mit Vorsicht erfolgen. Denn die osmometrischen Versuche zeigten, daß eine Extrapolation der Molekulargewichte auf die Konzentration Null nur sehr eingeschränkt zulässig ist; und das Auftreten der Minima bringt die Gefahr mit sich, daß man leicht zu irrigen Folgerungen gelangt, falls sich die Untersuchung gerade in dem Bereich solcher Minima abspielt.

Die osmotischen Messungen machten es wahrscheinlich, daß auch in sehr verdünnten Lösungen unter Umständen nicht völlige Unabhängigkeit der dispergierten Teilchen besteht. In die gleiche Richtung weisen auch die Ergebnisse, die bei dem Versuch, die viscosimetrischen Daten mit Hilfe der Eisenschitzschen Gleichung auszuwerten, erhalten wurden. Aus den Diffusionsmessungen konnte die Teilchengröße zwar nicht berechnet werden. Aber es dürfte wohl berechtigt sein, gerade diesen negativen Ausfall der Diffusionsversuche in ähnlicher Weise (starker Gelcharakter der Lösung) zu deuten.

Literatur.

1. Herzog u. Deripasko, Cell.-Chem., 13, 25 (1932).
2. Elöd u. Schrodt, Z. angew. Chem., 48, 913 (1931).
3. Büchner u. Samwell, Trans. Faraday Soc. Vol., 29, 32 (1933).
4. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer 1932.
5. Duclaux u. Wollman, Bl. 2, 414 (1920).
6. Kumichel, Koll. Beih., 26, 161 (1928).
7. Rocha, Koll. Beih., 30, 230 (1930).
8. Herzog u. Deripasko, l. c. 1).

8a. Okamura, erscheint demnächst im Koll. Z.

9. Ohl, Kunstseide, 12, 470 (1930).
10. Mark, Physik und Chemie der Cellulose, Springer 1932.
11. G. V. Schulz, Z. physik. Chem., 158, 257 (1932).
12. van Campen, Diss., Amsterdam 1930.
13. Haller, Koll. Z., 49, 74 (1929).
14. Reiner, Naturw., 16, 294 (1933).
15. G. V. Schulz, Z. physik. Chem., 158, 237; 160, 409; 161, 441 (1932).
16. Okamura, loc. cit. 8a.
17. Herzog u. Spurlin, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband, 239 (1931).
18. Pisa, Koll. Z., 63, 139 (1933).
19. W. Kuhn, Koll. Z., 62, 269 (1933).
20. G. V. Schulz, Z. physik. Chem., 161, 441 (1932).
21. Fikentscher, Koll. Z., 49, 135 (1929).
22. Fikentscher, Cell. Chem., 13, 58; 13, 71 (1932).
23. Mark, vgl. Buch.
24. loc. cit. 21.
25. Staudinger, vgl. Buch.
26. Eisenschitz, Z. physik. Chem., 163, 133 (1933).
27. W. Kuhn, Z. physik. Chem., 161, 1; 161, 427 (1932); Koll. Z. 62, 269 (1933).
28. Graham, Lieb. Ann., 121, (1862).
29. Stefan, Wien. Akad. d. Wiss., Math.-Naturw. Kl. (2), 79, 161 (1879).
30. Arrhenius, Immunochemie, Leipzig 1907, S. 16.
31. Herzog u. Polotzki, Z. physik. Chem., 87 449 (1914); Z. Elektrochem. 679 (1911).
32. Herzog u. Kasarnowski, Biochem. Z., 11, 172 (1908); Z. Elektrochem. 13, 533 (1907); Koll. Z., 2, 1 (1907).
33. H. Euler, Z. f. physiol. Chem., 73, 340 (1911).
34. Tiselius, Z. physik. Chem., 24, 449 (1926).

35. Herzog u. Krüger, J. of phys. Ch., 30, 457 (1926); vgl. auch Frank u. Mendrzyk, B. 63, 875 (1930).
36. Herzog u. Krüger, Koll. Z., 39, 250 (1926), vorläuf. Mitt.; dazu Stamm, J. Am. Chem. Soc., 52, 3047; 3062 (1930).
37. Brunis, Koll. Z., 54, 265; 272; 57, 152 (1931); 59, 263 (1932).
38. The Svedberg, Koll. Z., 51, 10 (1930); J. Am. Chem. Soc., 51, 3594 (1929).
39. Samec, Koll. Z., 59, 263 (1932).
40. Freundlich u. Krüger, Z. Elektrochem., 36, 305 (1930); Biochem. Z., 205, 186 (1929).
41. Krüger u. Grunsky, Z. physik. Chem., 150, 115 (1930).
42. Ebenda.
43. J. Grard, J. Chim. phys., 29, 287 (1932).
44. Haworth, Nature, 129, 365 (1932).
45. Schmidt, Naturw., 19, 307, 1006 (1931).
46. Stamm, J. Am. Chem. Soc., 52, 3047 (1930).
47. J. Grard, C. R., 196, 773 (1933).

Die vorliegende Arbeit wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. O. Herzog angefertigt. Herrn Professor Dr. R. O. Herzog spreche ich für sein Interesse und für die Unterstützung, die er mir im Verlaufe dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen wärmsten Dank aus.

Auch Herrn Dr. A. van der Wijk (jetzt Genf) möchte ich für seine mannigfachen Ratschläge bestens danken.

Lebenslauf.

Ich wurde am 12. Januar 1908 als Sohn des Kaufmanns Emil Herz und seiner Ehefrau Toni geb. Elsbach in Berlin-Charlottenburg geboren. Ich besuchte das Reform-Realgymnasium zu Berlin-Friedenau, das ich Ostern 1926 mit dem Reifezeugnis verließ. Vom Sommersemester 1926 bis zum Sommersemester 1932 war ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikuliert. Meine praktische Ausbildung erhielt ich im I. Chemischen Institut, im Physikalisch-Chemischen Institut und im Physikalischen Institut der Universität. Nach Ablegung des 2. Verbandsexamens begann ich im Herbst 1931 meine Doktorarbeit, die ich im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem auf Anregung und unter Leitung des Direktors des Instituts, Herrn Professor Dr. R. O. Herzog, ausführte.